



# Optimisation de la fabrication par carbothermie de carbure d'uranium à teneur en oxygène maîtrisée

Gaëlle Raveu

## ► To cite this version:

Gaëlle Raveu. Optimisation de la fabrication par carbothermie de carbure d'uranium à teneur en oxygène maîtrisée. Thermique [physics.class-ph]. Université d'Orléans, 2014. Français. <NNT : 2014ORLE2071>. <tel-01288603>

**HAL Id: tel-01288603**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01288603>**

Submitted on 15 Mar 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE ÉNERGIE - MATÉRIAUX - SCIENCES  
DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles

**THÈSE**

présentée par :

**Gaëlle RAVEU**

soutenue le : **18 Décembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique des Matériaux et des Surfaces**

**Optimisation de la fabrication par carbothermie de  
carbure d'uranium à teneur en oxygène maîtrisée**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme M-F BARTHE**

Directrice de Recherches, CNRS/CEMHTI, Orléans

**RAPPORTEURS :**

**M. A. MAITRE**

Enseignant-Chercheur, Université de Limoges, SPCTS

**M. Ph. MORETTO**

Professeur-Responsable scientifique, Plateforme  
AIFIRA-CENBG

**JURY :**

**M. F. GARRIDO**

Président, Enseignant-Chercheur, Orsay Paris-Sud

**M. O. FIQUET**

Encadrant, Ingénieur-Chercheur, CEA, Cadarache

**M. D. MANARA**

Research administrator, JRC-ITU, Karlsruhe

**M. G. MARTIN**

Encadrant, Ingénieur-Chercheur, CEA, Cadarache

**Mme. C. VALOT**

Ingénieur-Chercheur, CEA, Cadarache





# Remerciements

Je remercie tout d'abord Philippe Moretto et Alexandre Maitre pour leur qualité de rapporteurs, ainsi que Carole Valot, Dario Manara et le président du jury Frederico Garrido pour avoir participé au jury lors de la soutenance de cette thèse. Je remercie l'Université d'Orléans et l'école doctorale Énergie Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers.

Je souhaite également remercier le CEA, le Département d'Etudes des Combustibles à travers Philippe Brossard, le Service d'Etude et de Simulation du Comportement des Combustibles à travers Emmanuel Tournon, ainsi que le Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles à travers les chefs de laboratoire qui se sont succédés : Virginie Basini et Gérald Jomard. Je remercie également Philippe Garcia à travers le projet MATAV pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier Marie France Barthe pour sa présence et son soutien dans cette thèse malgré la distance qui nous séparait. Je remercie tout spécialement deux personnes incontournables dans ce travail : mes encadrants Guillaume Martin et Olivier Fiquet. Je les remercie pour leur engagement dans ce travail (lors des longues manips de nuit ou dans la boîte à gants) ainsi que leurs nombreux enseignements.

Au cours de ces travaux, j'ai interagit avec bon nombre de personnes de différents laboratoires que je tiens à remercier ici :

- Au LEEL, Hicham Khodja pour les temps de manip, ta disponibilité et Caroline Raepsaet ainsi que tout le reste de l'équipe du LEEL ;
- A l'ESRF, l'équipe de la ligne BM32 de l'ESRF pour leur intérêt envers ces travaux et leur accueil chaleureux, dont Jean-Sébastien Micha, Odile Robach, Olivier Ulrich ;
- Au CENBG, Eric Gilabert pour son implications dans ces expériences sur un matériau difficile ;
- Enfin au CEMHTI : Pierre Desgardin pour les manips de positons, Jérôme Joseph pour son aide et sa réactivité lors de mes venues au laboratoire, Patrick Simon et Guillaume Guimbretière et pour les tests Raman et vos conseils sur cette technique, Thierry Sauvage pour les tests NRA et les discussions.

Merci à l'ensemble des membres du LEFCA et plus particulièrement Renaud Belin et Jean-Christophe Richaud pour la DRX *in-situ* entreprises en fin de thèse et dont les résultats prometteurs feront l'objet d'une prochaine publication. Merci également à Roger Rambier et Florence Houette pour les analyses élémentaires sur le Leco. Je cite aussi François Charollais et je le remercie pour son accueil.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes du LCU pour leur accueil pour les fabrications et expériences et en particulier Hélène Rouquette pour les DRX de laboratoire, Xavière Iltis pour les tests EBSD,

mais aussi Joseph Sanchez et Christophe Bertaux pour leur coups de main réguliers lors de mes séjours au laboratoire.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire du LLCC avec qui j'aurais pu discuter au cours de ces trois années. Pour en citer quelques-uns, je pense à Philippe Garcia et Gaëlle Carlot et je leur dis merci pour le temps qu'ils ont consacré sur les manips de nuit au LPS. Merci à Hervé Palancher pour sa contribution sur la partie DRX et pour m'avoir fait découvrir le synchrotron de Grenoble sur les lignes BM 32 et ID 15. Je remercie Philippe Martin pour les implantations et les discussions. Enfin, un grand merci à Catherine Tanguy pour toute l'organisation des transports, les manips MEB, ton aide globale au laboratoire, ta bonne humeur et les discussions qu'on a eu.

Je n'oublie pas l'ensemble des thésards et stagiaires de Cadarache avec qui j'aurais eu grand plaisir à interagir. Je pense également à cette bonne expérience qu'aura été d'être vice-présidente de l'ASTHEC qui m'aura permis de rencontrer de nouvelles personnes et d'avoir une vie sociale en dehors de la thèse. Je remercie les thésards du laboratoire : Axel, Betty ou Tam pour le bon accueil que vous m'avez réservé et le soutien que vous m'avez apporté. Je souhaite bon courage à la nouvelle génération de thésards du laboratoire. Je cite également quelques personnes que cette fin d'aventure qu'aura été la thèse me fait déjà regretter : Lise, Marion, Simon, Clément, Satu, Marcelle, Bertrand le président, Agathe. J'espère vous revoir le plus souvent possible autour du monde pour certains, d'un verre en terrasse pour d'autres ou encore sur les starting-blocks d'une course ! Je pense aussi à " Mémé & Gigi " dont le voisinage, les étés ensemble et les " boludités " vont me manquer ! Merci à mon Pochado, la plus belle de toutes les rencontres. Je ne regrette aucun de mes choix, aussi durs qu'ils aient été, car ils m'ont menés jusqu'à toi. Je t'aime. Enfin, je remercie mes parents et mes sœurs pour leur soutien pendant ces trois années et je leur dis que je les aime.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>1 Bibliographie : propriétés et fabrication des combustibles carbures</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction	15
1.2 Généralités sur le comportement en pile des carbures mixtes (U,Pu)C	16
1.3 Propriétés thermodynamiques et cristallographiques des carbures	17
1.3.1 Diagrammes thermodynamiques	17
1.3.1.1 Système binaire U-C	17
1.3.1.2 Système ternaire U-C-O	18
1.3.1.3 Système ternaire U-C-N	19
1.3.2 Propriétés cristallographiques	19
1.3.2.1 UC	19
1.3.2.2 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	22
1.3.2.3 α-UC <sub>2</sub>	23
1.3.2.4 β-UC <sub>2</sub>	24
1.3.3 Récapitulatif	26
1.4 Elaboration des carbures	26
1.4.1 Voies de synthèse des carbures	26
1.4.1.1 Synthèse à partir d'hydruure d'uranium	26
1.4.1.2 Synthèse par fusion à arc	27
1.4.1.3 Synthèse par voie sol-gel	27
1.4.1.4 Synthèse par carbothermie	27
1.4.2 Etapes de fabrication par voie carbothermique	29
1.4.2.1 Poudres d'UO <sub>2</sub> et de carbone utilisées pour la réaction carbothermique	29
1.4.2.2 Mise en forme du carbure avant frittage	30
1.4.2.3 Manipulation des poudres de carbure	31
1.4.3 Frittage	32
1.4.3.1 Conditions de frittage	32
1.4.3.2 Additifs de frittage	34
1.5 Conservation des échantillons de carbure	35

1.6	Conclusions . . . . .	35
<b>2</b>	<b>Élaboration et préparation des échantillons</b>	<b>37</b>
2.1	Introduction . . . . .	39
2.2	Présentation générale du procédé d'élaboration dit de référence . . . . .	40
2.3	Nouveau dispositif de manipulation : BaGCARA . . . . .	41
2.4	Poudres : caractéristiques des produits mis en œuvre . . . . .	42
2.4.1	La poudre d' $\text{UO}_2$ . . . . .	42
2.4.2	La poudre de carbone . . . . .	44
2.4.3	Maitrise de la stœchiométrie . . . . .	45
2.5	Le mélange des poudres . . . . .	45
2.6	Pastillage du mélange de poudres . . . . .	47
2.7	Synthèse du carbure . . . . .	48
2.7.1	Cycle thermique préliminaire . . . . .	48
2.7.2	Synthèse par carboréduction . . . . .	48
2.8	Broyage et concassage des pastilles . . . . .	50
2.8.1	Concassage . . . . .	50
2.8.2	Ajouts d'additifs de frittage, étape de pressage . . . . .	53
2.8.3	Broyage dans BaGCARA . . . . .	53
2.9	Tamassage et pressage . . . . .	55
2.10	Frittage . . . . .	55
2.10.1	Conditions de frittage . . . . .	55
2.10.2	Frittage I : sous vide primaire . . . . .	56
2.10.3	Frittage II : sous argon ultra pur . . . . .	58
2.10.4	Frittage III : sous argon hydrogéné à 5% . . . . .	58
2.10.5	Frittage IV : sous mélange hydrogène-méthane . . . . .	59
2.11	Préparation des échantillons . . . . .	61
2.12	Stockage des échantillons . . . . .	62
2.13	Récapitulatif des conditions de fabrication et de préparation des échantillons . . . . .	64
2.14	Conclusions . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Technique expérimentale d'analyse de l'oxygène par réaction nucléaire</b>	<b>69</b>
3.1	Introduction . . . . .	71
3.2	Rappels sur les interactions ions-matière . . . . .	71
3.3	Principe de la technique d'analyse de la composition de carbures oxydés . . . . .	73
3.3.1	Objectif : établir des profils d' $^{16}\text{O}$ en fonction de la profondeur . . . . .	73
3.3.2	Réactions utilisées . . . . .	74
3.4	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	76
3.4.1	Présentation de l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL . . . . .	76
3.4.2	Instrumentation . . . . .	77
3.4.2.1	Utilisation d'un dispositif à faible épaisseur active de détection . . . . .	77

3.4.2.2	Utilisation de deux détecteurs en configuration télescope : récupération des alpha sur la fenêtre d'entrée . . . . .	80
3.4.2.3	Utilisation de deux détecteurs en configuration télescope : sélection du signal alpha sur le détecteur arrière . . . . .	81
3.5	Traitement des données expérimentales . . . . .	83
3.5.1	Présentation du logiciel SIMNRA . . . . .	83
3.5.2	Calibration en énergie des chaînes de détection . . . . .	85
3.5.3	Caractéristiques des détecteurs . . . . .	87
3.5.4	Choix des sections efficaces . . . . .	88
3.5.4.1	Sections efficaces disponibles pour un angle moyen de détection de $170^\circ$ . . . . .	89
3.5.4.2	Sections efficaces disponibles pour un angle moyen de détection de $135^\circ$ . . . . .	91
3.5.4.3	Sections efficaces disponibles pour un angle moyen de diffusion de $150^\circ$ . . . . .	92
3.5.5	Composition des zones analysées . . . . .	93
3.5.6	Cartographies . . . . .	99
3.6	Conclusions . . . . .	101
<b>4</b>	<b>Caractérisations des échantillons</b>	<b>103</b>
4.1	Introduction . . . . .	105
4.2	Caractérisation structurale . . . . .	106
4.2.1	Composition en phases . . . . .	106
4.2.1.1	Suivi de la synthèse par carbothermie par DRX à haute température . . . . .	106
4.2.1.2	Identification des phases majoritaires . . . . .	108
4.2.1.3	Détermination des phases secondaires . . . . .	110
4.2.2	Microstructure des échantillons frittés . . . . .	115
4.2.2.1	Observation par microscopie . . . . .	115
4.2.2.2	Mesures de densité . . . . .	118
4.2.2.3	Essai en spectroscopie d'annihilation de positons . . . . .	119
4.3	Composition chimique . . . . .	120
4.3.1	Présence d'azote . . . . .	120
4.3.2	Présence d'oxygène et détermination de la stœchiométrie . . . . .	122
4.3.2.1	Procédé de référence . . . . .	122
4.3.2.2	Procédé dans BàGCARA . . . . .	126
4.4	Test de comportement de l'hélium . . . . .	131
4.4.1	Expérience . . . . .	131
4.4.2	Simulation du relâchement d'hélium à $1000^\circ\text{C}$ . . . . .	133
4.5	Conclusions . . . . .	134
	<b>Conclusion générale</b>	<b>137</b>
	<b>Acronymes et paramètres</b>	<b>141</b>
	<b>Annexes</b>	<b>145</b>

<b>A</b>	<b>Calcul des rapports C/U et O/U dans le cas d'un mélange <math>UO_{2+x}+C</math></b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>Données physiques des liquides classiquement utilisés pour l'imbibition, ainsi que celles du limonène</b>	<b>149</b>
<b>C</b>	<b>Données physiques du limonène</b>	<b>151</b>
<b>D</b>	<b>Exemples de rapports de pression <math>pH_2/pCH_4</math> permettant d'obtenir de l'<math>UC_{1,00}</math> calculés avec Thermocalc®</b>	<b>153</b>
<b>E</b>	<b>Protocole de polissage sous huile de paraffine (10 novembre 2011)</b>	<b>155</b>
<b>F</b>	<b>Fiche technique de l'argon utilisé pour les traitements thermiques et l'atmosphère de BâG-CARA</b>	<b>157</b>
<b>G</b>	<b>Présentation du four métallique intégré à BâGCARA</b>	<b>159</b>
<b>H</b>	<b>Analyse chimique de l'oxygène par fusion réductrice</b>	<b>163</b>
<b>I</b>	<b>Détermination de la densité des échantillons</b>	<b>167</b>
I.1	Densité géométrique . . . . .	167
I.2	Densité par imbibition . . . . .	168
<b>J</b>	<b>Vérification de la présence des signaux de décroissance alpha de l'uranium dans les spectres NRA</b>	<b>173</b>
<b>K</b>	<b>Présentation du dispositif de mesures TDS</b>	<b>175</b>
K.1	four d'extraction . . . . .	175
K.2	Système de purification . . . . .	175
K.3	Le spectromètre de masse . . . . .	176
K.4	Systèmes de pompage . . . . .	176
K.5	Système d'acquisition . . . . .	176
K.6	Détermination des volumes du système d'analyse . . . . .	177
K.7	Détermination des incertitudes sur les mesures . . . . .	177
	<b>Table des figures</b>	<b>179</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>185</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>187</b>

# Introduction générale

Six conceptions de réacteurs différents sont actuellement à l'étude au sein du Forum International Génération IV. Leur début de fonctionnement en tant que réacteur commercial est envisagé à l'horizon 2030. Plusieurs objectifs ont été fixés pour ces nouveaux concepts parmi lesquels : améliorer la sûreté nucléaire et la résistance à la prolifération, minimiser les déchets par recyclage et permettre la transmutation des actinides, optimiser l'utilisation des ressources naturelles, diminuer les coûts de construction et d'exploitation des réacteurs. L'un des concepts les plus étudiés par la France, est le réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) qui a été choisi pour la construction du démonstrateur ASTRID à l'horizon 2026. Pour ce système, différents types de combustibles mixtes à base d'uranium et de plutonium sont à l'étude : les oxydes, les carbures, les nitrures et les alliages métalliques. Ils sont *a priori* envisagés pour fonctionner en iso-génération, c'est-à-dire pour produire autant de matière fissile qu'ils en consomment.

La recherche sur les carbures d'actinides a commencé dans les années 1950. Ils constituent en effet un combustible particulièrement adapté aux réacteurs à neutrons rapides, notamment les réacteurs à gaz (RNR-gaz). Ce sont des matériaux qui présentent de multiples avantages lorsqu'on les compare techniquement aux oxydes, combustible de référence pour les réacteurs actuels de Génération II. Si on les compare aux combustibles nitrures ou métalliques, leur coût de fabrication est moindre (aucun enrichissement nécessaire) et ils présentent une meilleure compatibilité avec les métaux liquides envisagés dans les futurs réacteurs RNR-Na. En revanche, les carbures présentent une forte réactivité avec l'oxygène, l'humidité et l'azote, ce qui complique la fabrication de composés à faibles teneurs en impuretés.

Connaître précisément le comportement de ces matériaux sous irradiation est indispensable pour une utilisation industrielle. Lors de la fission en pile, les gaz rares (xénon et krypton) représentent une fraction importante de l'inventaire en éléments produits. Par ailleurs, de l'hélium est aussi créé par décroissance des actinides, particulièrement en situation d'entreposage. Ces gaz rares sont des éléments très insolubles et sont amenés soit à diffuser dans le matériau jusqu'à atteindre une surface libre et être relâchés, soit à s'accumuler pour former des bulles. Ainsi, la compréhension du comportement des gaz rares est l'un des enjeux majeurs associé à la conception et au dimensionnement des combustibles nucléaires pour les réacteurs de quatrième génération. Il impacte directement la tenue mécanique des éléments combustibles : un relâchement conduit à une pressurisation de la structure, tandis que les phénomènes de nucléation et de croissance des bulles conduisent à un gonflement du matériau fissile, susceptible alors d'entrer en interaction mécanique voire chimique avec le matériau de gainage, entraînant éventuellement la rupture de cette première barrière de confinement.



Cependant peu d'études ont été réalisées et beaucoup de travail est encore nécessaire pour compléter les connaissances sur le comportement sous irradiation de ces matériaux. Celles-ci sont en premier lieu fortement conditionnées par la fabrication d'échantillons de carbures d'actinides avec des propriétés bien maîtrisées, or le combustible mixte (U,Pu)C demeure un matériau délicat à synthétiser. En second lieu, la réalisation d'expériences de compréhension a nécessité l'utilisation d'un large panel de méthodes de caractérisations qui peuvent être très lourdes à mettre en œuvre pour ce combustible mixte contenant de fortes teneurs en Pu (typiquement 20 %) dans le matériau. Ce travail a donc des enjeux de fabrication visant à faciliter ce type d'études. Il a en effet pour but l'obtention d'échantillons de monocarbure d'uranium appauvri, présumé bon simulant du combustible carbure mixte dans le cadre d'études de R&D, avec une mise en œuvre grandement simplifiée du point de vue radiologique (absence de plutonium).

Le premier travail consiste donc à mettre au point une procédure de synthèse reproductible de monocarbure d'uranium le plus dense et le plus pur possible, pour obtenir un matériau modèle. En raison des difficultés et des contraintes particulières liées à l'obtention de ces matériaux, une attention particulière a été portée à la manière d'élaborer des échantillons frittés. Une enceinte de boîtes à gants inertée sous argon, BàGCARA, a ainsi été installée pour améliorer les conditions de fabrication. Différentes caractérisations ont ensuite été mises en œuvre afin de contrôler la fabrication. La composition élémentaire a notamment pu être vérifiée grâce à l'utilisation d'une technique originale d'analyse par réactions nucléaires qui permet de déterminer des profils de concentrations en oxygène et des cartographies de stœchiométrie. La composition en phase a été établie principalement à partir d'analyses par diffraction des rayons X. Un premier essai de relâchement d'hélium en température a enfin été également réalisé.

Le manuscrit comporte quatre parties :

- Le premier chapitre fait un état des lieux des connaissances présentes dans la littérature utiles dans le cadre de cette étude. Les propriétés cristallographiques et thermodynamiques des carbures d'uranium y sont décrites. Les diagrammes ternaires U-C-O et U-C-N ont également été étudiés. En effet le matériau carbure est souvent contaminé en oxygène et en azote, puisqu'il absorbe ces éléments très facilement à la température ambiante. La littérature traitant de la fabrication d'échantillons de carbure par différentes voies est enfin présentée. La voie de synthèse du carbure par réaction carbothermique est en particulier détaillée dans ce chapitre.
- Le deuxième chapitre décrit les étapes d'élaboration et de préparation des échantillons de carbure d'uranium. La synthèse du carbure d'uranium est réalisée par carbothermie d'un mélange de poudre d' $\text{UO}_2$  et de carbone suivie d'un frittage pour densifier les échantillons. Le procédé d'élaboration a été amélioré au cours de l'étude dans le but d'obtenir un matériau aux propriétés mieux contrôlées. Pour cela, l'élaboration est réalisée en boîtes à gants inertées sous argon (BàGCARA) afin de mieux maîtriser l'atmosphère à chaque étape et de limiter les sources de pollutions gazeuses (oxygène, azote). Le four, directement raccordé à ces enceintes, permet de réaliser les deux traitements thermiques (carbo-

thermie et frittage) sous atmosphère contrôlée. Cependant, d'importants problèmes de conservation des échantillons ont été mis en évidence. Une corrosion fissurante et une hydrolyse des échantillons a été observée à plusieurs reprises, entraînant des difficultés opératoires et des incertitudes sur les caractérisations.

- Le troisième chapitre est consacré à la présentation de la technique originale d'analyse de l'oxygène qui est mise en œuvre dans les composés carbures. Basée sur l'utilisation de réactions nucléaires, plusieurs configurations expérimentales ont été déclinées afin de pouvoir détecter simultanément les produits de réaction provenant du carbone et de l'oxygène qui *a priori* se chevauchent. Elle permet d'obtenir des informations élémentaires sur l'oxygène présent dans les échantillons en fonction de la profondeur (quelques microns) avec la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$ , mais aussi de déterminer la composition moyenne du volume sondé. L'utilisation d'un faisceau micrométrique est aussi décrite pour réaliser des cartographies de concentration d'oxygène et de stœchiométrie C/U à l'échelle du micron.
- La quatrième partie présente les différents résultats des caractérisations. Les techniques d'analyse structurale, principalement par diffraction des rayons X, ont permis d'étudier la synthèse du composé lors de la carbothermie et de mettre en évidence les différentes phases présentes dans les échantillons ainsi obtenus. Les profils de concentrations en oxygène obtenus pour des échantillons fabriqués suivant le procédé de référence et dans BÀGCARA y sont présentés et comparés. Enfin un premier essai de relâchement d'hélium par TDS est présenté : il a permis l'estimation d'un coefficient de diffusion apparent à 1000 °C.

Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives d'étude sont présentées.



## **Chapitre 1**

# **Bibliographie : propriétés et fabrication des combustibles carbures**



## 1.1 Introduction

Les carbures mixtes d'uranium et de plutonium (U,Pu)C sont envisagés comme combustibles nucléaires dans les futurs réacteurs de Génération IV, le plus souvent sous forme de pastilles. Ils peuvent également être utilisés pour les réacteurs de fusées nucléo-thermiques, dans lesquelles leur excellente conductivité thermique [Manara et al., 2012] et leur importante densité en actinides [Matzke, 1986], [Pillon and Warin, 2010] pourraient être exploitées. Les propriétés thermiques et neutroniques des oxydes mixtes, matériaux actuellement utilisés dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) et aussi envisagés pour les réacteurs de Génération IV, n'apparaissent pas nécessairement comme les plus performantes si elles sont comparées à celles des carbures, des nitrures ou des combustibles métalliques. En effet, ces trois types de matériaux possèdent une densité en actinides plus importante que celles des oxydes (Cf. Tableau 1.1). Il est alors envisageable d'utiliser des configurations de cœur plus compactes, contenant moins de crayons que pour les oxydes (40500 au lieu de 73170 pour des oxydes pour un réacteur de 1000 MWe type LMFBR) [Matzke, 1986]. Par ailleurs, au lieu de chercher à gagner en compacité, l'objectif peut être d'utiliser un combustible moins enrichi pour notamment respecter le traité de non prolifération nucléaire (TNP).

Propriété	(U,Pu)O <sub>2</sub>	(U,Pu)N	UPuZr	(U,Pu)C
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	11,0	14,3	15,6	13,6
Masse volumique théorique (U + Pu) (g.cm <sup>-3</sup> )	9,7	13,5	14	12,9
$\lambda$ conductivité thermique à 1000°C (W/m/K)	2,9	19,8	35	19,6
T <sub>liquidus</sub> Température de liquidus (°C)	2775	2780	1160	2480
T <sub>solidus</sub> Température de solidus (°C)	2740	2720	1070	2325
Dilatation thermique de 20 à 1000°C (10 <sup>-6</sup> /°C)	12,6	10,0	16,5	12,4
Gonflement sous irradiation %/10 GWjt <sup>-1</sup>	0,7	1,4	ND	1,8

Tableau 1.1 – Comparaison des propriétés de quatre types de matériaux à base d'uranium et de plutonium envisagés comme combustible pour les réacteurs de Génération IV avec Pu/(U+Pu)=20% ([Matzke, 1986], [Pillon and Warin, 2010]).

Les futurs combustibles de type métallique UPuZr présentent l'avantage d'un fluage thermique élevé réduisant ainsi les risques d'interaction mécanique combustible-gaine. En revanche, leur température de fusion est très basse par rapport aux autres matériaux (voir tableau 1.1, et ils présentent également une mauvaise compatibilité chimique avec les gaines en acier [Pillon and Warin, 2010]. De plus, leur métallurgie est complexe car l'alliage présente de multiples transitions de phases.

L'inconvénient des nitrures est qu'ils conduisent à la formation de carbone 14 [Pillon and Warin, 2010], lorsque l'azote 14 est soumis à un flux neutronique, suivant la réaction nucléaire <sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C (notation expliquée dans la partie 3.2, avec n un neutron et p un proton). Or, la demie-vie de l'isotope radioactif du <sup>14</sup>C est de 5730 ans. Le temps pendant lequel il faudra gérer sa radioactivité en tant que déchet est important à l'échelle humaine. En effet, le carbone 14 peut facilement se combiner avec les matières organiques, les conditions de son rejet atmosphérique doivent donc être précisément contrôlées et limitées pour éviter les risques radiologiques. Pour réduire la création de carbone 14, il faudrait alors enrichir très fortement le nitrure

avec de l'azote 15, et aucune solution économiquement viable n'a été trouvée à ce jour [Pillon and Warin, 2010]. De plus, à haute température, il existe un risque de dissociation du nitrure avec l'apparition d'une phase métallique (U,Pu) dont la température de fusion est basse, de 527 °C. En conditions accidentelles, les marges de sécurité ne permettraient plus l'exploitation du réacteur dans des conditions acceptables. C'est par rapport à ces considérations que les carbures présentent plusieurs avantages vis-à-vis des nitrures.

Enfin, la bonne conductivité thermique et la haute température de fusion des carbures d'actinides (Cf. Tableau 1.1) permettent d'assurer des températures de fonctionnement en conditions nominales moindres et donc d'avoir une marge à la fusion plus importante que pour les oxydes dans les réacteurs de Génération IV, étant donné leur haut point de fusion. De plus, la compatibilité chimique des carbures avec le sodium, caloporteur envisagé notamment dans le cadre du futur démonstrateur français ASTRID (réacteur RNR-Na, *i.e.* à Neutrons Rapides à caloporteur sodium), est bien meilleure que celle des oxydes [Ganguly and Sengupta, 1988]. Le combustible des réacteurs à neutrons rapides doit également présenter *a minima* une iso-génération (production de matière fissile égale à la quantité de matière fissile consommée en réacteur) ainsi qu'un relativement faible temps de doublement (temps nécessaire pour doubler la population neutronique initiale). Celui des carbures est inférieur à 15 ans alors que pour les oxydes il est de l'ordre de 25 ans [Sengupta et al., 2012].

Les combustibles carbures possèdent donc des propriétés très intéressantes pour leur utilisation dans des réacteurs de génération IV. Dans ce travail de thèse, l'intérêt se porte sur le monocarbure d'uranium. En effet, il possède la même structure cristalline cubique que le monocarbure mixte (composé majoritaire pour le combustible [Matzke, 1986]), mais la seule présence d'uranium appauvri permet de simplifier la manipulation en termes de radioprotection. Cela permet également d'envisager des caractérisations plus approfondies, notamment sur grands instruments pour lesquels l'accès est souvent restreint à des matières peu radiotoxiques. Le monocarbure d'uranium est donc destiné à être utilisé comme un simulant du carbure mixte dans le cadre d'études de R&D. Il pourrait notamment être envisagé pour l'investigation des propriétés de transport des gaz rares générés au cours de son cycle. Cette partie donne un aperçu de la connaissance que la littérature nous donne sur ce matériau.

## 1.2 Généralités sur le comportement en pile des carbures mixtes (U,Pu)C

La fabrication du combustible carbure est délicate du fait de la difficulté à contrôler sa stœchiométrie et du caractère pyrophorique du matériau. Elle est de surcroît rendue difficile de par la propension du matériau à absorber et à s'allier très facilement l'oxygène et l'azote avec lesquels il est en contact au cours de sa fabrication. Ces propriétés expliquent, en partie, le peu d'essais d'irradiations (essais NIMPHE [Bernard, 1989]) réalisées sur les carbures [Matzke, 1986]. Le retour d'expérience est donc beaucoup plus restreint sur ces matériaux et il est inexistant à l'échelle industrielle en France par rapport aux oxydes.

Le taux de gonflement sous irradiation des carbures est bien supérieur à celui des oxydes [Matzke, 1986] (Cf. tableau 1.1) et légèrement supérieur à celui des nitrures. Ceci nécessite de prendre un plus grand soin lors de la conception des éléments combustibles, en limitant notamment les quantités d'oxygène afin de réduire le gonflement et les éventuels problèmes de tenue mécanique liés à la présence de cette impureté [Saibaba et al., 1987]. En outre, le gonflement des carbures mixtes a déjà été montré dans le cas où ils ne

sont pas parfaitement monophasés [Bocker, 1969]. Leur fort gonflement sous irradiation implique d'imaginer une conception d'assemblage différente de celle envisagée pour les combustibles oxydes [Anzieu and Martin, 2007].

En pile, des phénomènes de carburation de la gaine - dans le cas d'une gaine en acier - peuvent se produire. La carburation entraîne une fragilisation de la gaine qui peut conduire à sa rupture. Les résultats d'irradiation pour des conceptions de réacteurs rapides [Sengupta et al., 2012] montrent que l'activité du carbone du combustible et la pression partielle du monoxyde de carbone sont les deux paramètres qui ont un impact sur l'ampleur de ce phénomène. Pour les réacteurs à caloporteur sodium, le transfert du carbone interviendrait par dissolution dans le sodium liquide ou par dégagement de CO. Les expériences réalisées en pile (EBR II [Crawford et al., 2007]) sur des carbures stœchiométriques et hyperstœchiométriques (jusqu'à 20% de phase sesquicarbure, [Matzke, 1986]) ont montré que la carburation de la gaine est plus importante avec un caloporteur sodium qu'avec de l'hélium (détérioration du sodium pour des taux de combustion importants). Cependant, aucune rupture de gaine n'est à signaler suite à sa carburation.

Ainsi, les connaissances sur le comportement des carbures sous irradiation sont encore limitées et de nouvelles études sont nécessaires avant d'utiliser ces matériaux comme combustible.

## 1.3 Propriétés thermodynamiques et cristallographiques des carbures

### 1.3.1 Diagrammes thermodynamiques

#### 1.3.1.1 Système binaire U-C

La détermination des diagrammes de phase d'UC a fait l'objet de différentes études expérimentales dont certaines réalisées récemment. Dans le système binaire U-C, des doutes demeurent à propos de la stabilité ou de la métastabilité effective de certaines phases (par exemple la phase  $UC_2$ ). Les diagrammes de phases récents basés sur les données expérimentales existantes [Chevalier and Fischer, 2001], [Villars et al., 2004], complétés avec de nouvelles données [Utton et al., 2009] et réévalués [Dupin et al., 2009] avec des méthodes d'optimisation thermodynamique - méthode CALPHAD [Saunders and Miodownik, 1998], basée sur la minimisation de l'énergie libre de formation - confirment la majorité des données obtenues avec des techniques d'analyses thermiques traditionnelles dans les années 1950-1960. Certaines divergences sont néanmoins observées. Celles-ci peuvent être dues à la présence d'impuretés en oxygène ou en azote dans les échantillons et souvent négligées dans l'interprétation des résultats.

Les travaux les plus récents ont permis de réaliser une réévaluation du diagramme [Dupin et al., 2009]. Ce nouveau système montre un meilleur accord entre les valeurs calculées, les nouvelles données expérimentales et les données de la littérature. Une meilleure description des domaines de phase liquide/solide dans la gamme de composition UC- $UC_2$  et de la transition  $\alpha$ - $UC_2$  et  $\beta$ - $UC_2$  a pu être obtenue. Ce nouveau système est présenté en Figure 1.1.

D'après le diagramme présenté sur la figure 1.1, le monocarbure d'uranium stœchiométrique est stable entre la température ambiante et sa température de fusion ( $\approx 2507^\circ\text{C}$ ). A haute température ( $T > 1127^\circ\text{C}$ ), UC peut exister sous deux formes sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique [Guinet et al., 1965]. Le matériau peut s'arranger aussi bien avec des lacunes de carbone qu'avec des atomes en excès en substituant



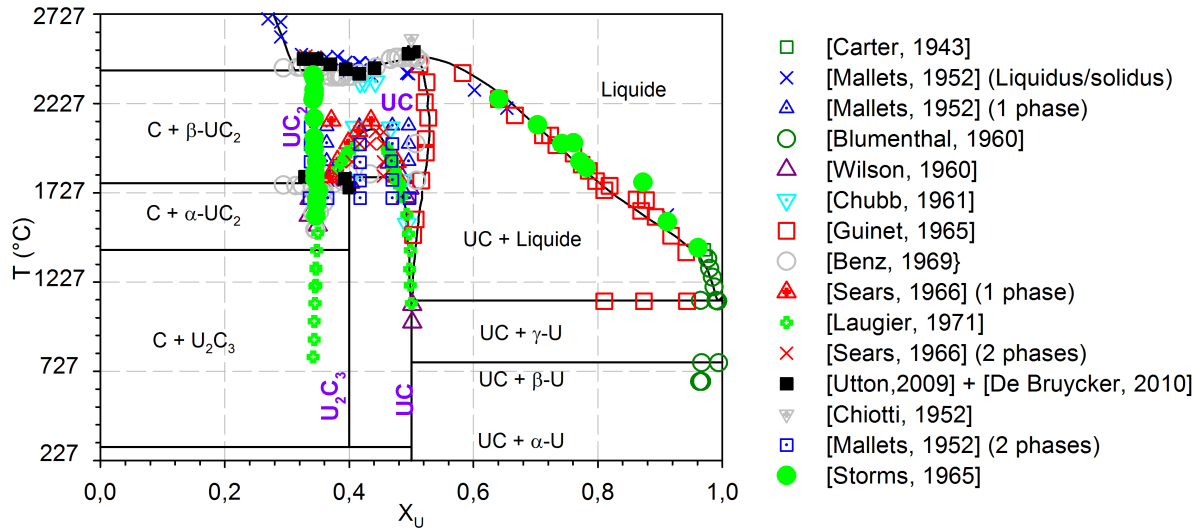


Figure 1.1 – Nouveau diagramme de phase du système U-C calculé comparé aux données expérimentales [Dupin et al., 2009].

un atome de carbone seul par deux atomes de carbone. Il est donc important de bien maîtriser la quantité de carbone lors de l'élaboration lorsque celle-ci comprend des étapes à haute température afin d'obtenir un monocarbure d'uranium stœchiométrique et l'absence de secondes phases.

### 1.3.1.2 Système ternaire U-C-O

L'étude du système ternaire U-C-O a donné lieu à l'établissement de plusieurs diagrammes. Des différences relatives à la coexistence des phases  $\text{U}_2\text{C}_3$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x$  (ou  $\text{U}(\text{C},\text{O})$ ) sont visibles. L'étude de Hennecke *et al.* [Hennecke and Scherff, 1971] tend à montrer tout comme l'étude d'Anselin *et al.* [Anselin et al., 1964] la coexistence de ces trois phases entre 1315 et 1500 °C. Mais la majorité des travaux réalisés à ce sujet ([Potter, 1971], [Steele et al., 1970], [Tagawa et al., 1971]) sont en accord avec les résultats de Henry *et al.* [Henry et al., 1967], qui stipulent que  $\text{UO}_2$  et  $\text{U}_2\text{C}_3$  ne peuvent coexister. Le diagramme qui fait actuellement référence est donc celui de Henry *et al.*, présenté en Figure 1.2.

Dans le contexte technologique du développement des combustibles TRISO (à base de particules enrobées, voir [Olander, 2009]), le système U-C-O a récemment été étudié notamment du point de vue de la contamination en oxygène des échantillons [Guéneau et al., 2005]). Une base de données thermodynamiques a été établie [Guéneau et al., 2011] pour effectuer des calculs dans le système U-C-O. Le domaine de composition de  $\text{UC}_{1-x}\text{O}_x$  a été déterminé par Guéneau *et al.* [Guéneau et al., 2005], [Guéneau et al., 2011] en se basant sur les travaux de Henry *et al.* [Henry et al., 1967] et de Holleck et Kleykamp [Holleck and Kleykamp, 1987]. Cependant, un manque de données évident demeure concernant le composé  $\text{UC}_{2-x}\text{O}_x$  (limite de solubilité en fonction de la température), ainsi que sur le diagramme pour des températures inférieures à 1300 °C et supérieures à 1727 °C.

A haute température, la présence d'une phase  $\text{U}(\text{C},\text{O})$  a été montrée. Une contamination du carbure d'uranium avec de l'oxygène à température ambiante pourrait *a priori* mener à la formation d'une autre phase lors des traitements thermiques à haute température.

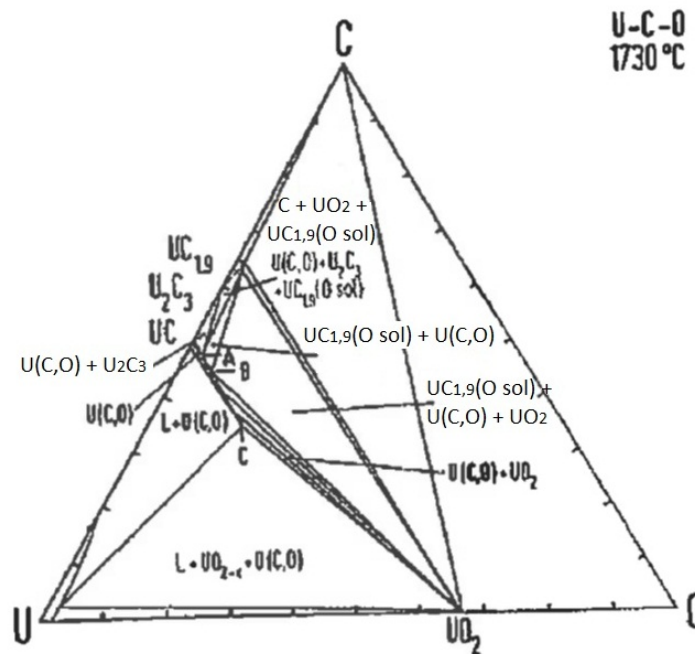


Figure 1.2 – Diagramme de phase ternaire du système U-C-O à 1700°C proposé par Henry *et al* [Henry *et al.*, 1967].

### 1.3.1.3 Système ternaire U-C-N

Plusieurs études ont été menées sur le système U-C-N dans les années 1960-1970, notamment par Holleck et Kleykamp [Holleck and Kleykamp, 1987]. Le système ternaire U-C-N que ces derniers ont établi, présenté en Figure 1.3, est caractérisé par une miscibilité complète entre UC et UN à l'état solide, bien que la solution solide ne soit pas idéale.

Trois points invariants limitent les domaines d'équilibre à trois phases :  $UC_{1-x}N_x + U_2N_3 + C$  (point 1, Figure 1.3),  $UC_{1-x}N_x + UC_2 + C$  (point 2, Figure 1.3) et  $UC_{1-x}N_x + U_2C_3 + UC_2$  (point 3, Figure 1.3). Leur composition dépend de la température et de la pression partielle en azote [Holleck and Kleykamp, 1987].  $UC_{1-x}N_x$  est le seul composé ternaire connu dans ce système. Il peut se former *a priori* par substitution d'atomes de carbone par des atomes d'azote. Néanmoins à température ambiante, aucune contamination à l'azote n'a été constatée sur des échantillons massifs. En effet, la température de début de nitruration, mesurée par thermogravimétrie, commence vers 400 °C [Vaudez, 2009].

## 1.3.2 Propriétés cristallographiques

### 1.3.2.1 UC

Le monocarbure d'uranium, UC, cristallise suivant une structure de type NaCl, soit sous deux sous-réseaux de structure cubique faces centrées (CFC) imbriqués, comme présentée en figure 1.4. C'est pourquoi les carbures d'actinides sont souvent considérés comme des composés interstitiels ou composés de Hägg, avec la présence d'atomes de faibles dimensions (rapport des rayons des atomes métalliques sur ceux du carbone inférieur à 0,5) positionnés dans les sites interstitiels octaédriques du réseau métallique CFC rigide

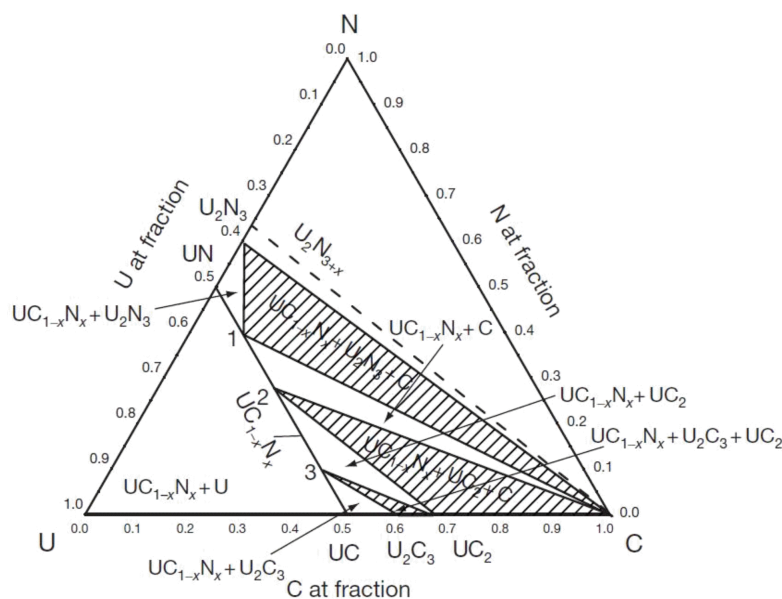


Figure 1.3 – Structure qualitative du diagramme de phase ternaire U-C-N à  $T < T_{solidus}$ , soit 2830 °C à partir de Holleck et Kleykamp [Holleck and Kleykamp, 1987].

[Matzke, 1986]. Le groupe d'espace associé est le n°225, appelé  $Fm\bar{3}m$ .

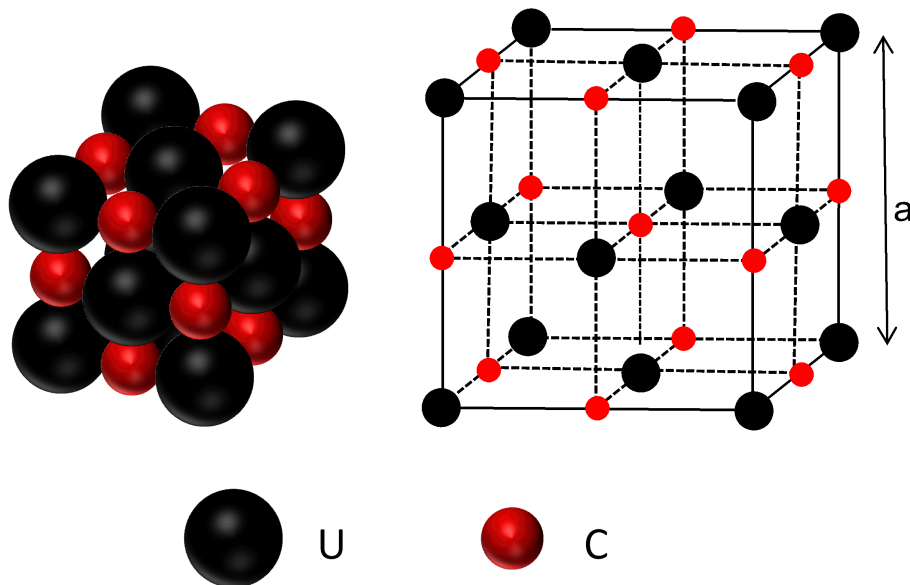


Figure 1.4 – Structure de type NaCl représentative de la cristallisation du monocarbure d'uranium. Les sphères noires représentent les atomes d'uranium et les sphères rouges les atomes de carbone.

Le paramètre de maille varie en fonction de la température mais également en fonction du rapport C/U ([Williams et al., 1960], [Frost, 1963], [Storms, 1968], [Carvajal Nuñez et al., 2013]). Ces résultats sont reportés sur la figure 1.5 et dans le tableau 1.3. La valeur retenue pour la taille de la maille cristalline, à température ambiante, est  $a = 496,1 \pm 0,1$  pm pour un monocarbure d'UC pur en équilibre avec des carbures ayant un rapport C/U plus élevé. Cette valeur a été obtenue expérimentalement par affinement

Rietveld de diffractogrammes des rayons X sur poudre en considérant deux structures différentes (NaCl et ZnS) afin de s'assurer de la cohérence du paramètre de maille et de la structure cristalline [Vigier et al., 2008]. Les études du paramètre de maille en fonction de la température sont principalement basées sur des échantillons fabriqués par fusion à arc, recuits puis trempés à différentes températures.

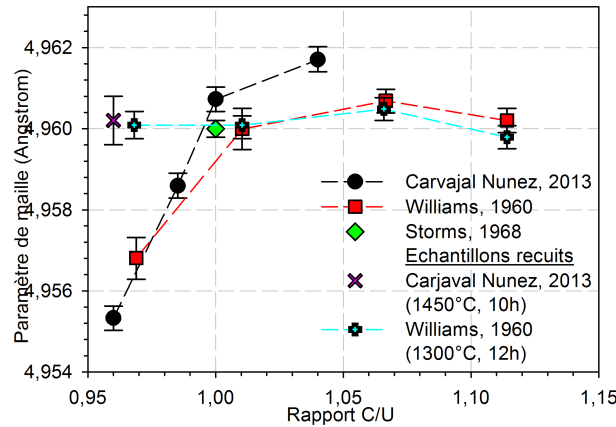


Figure 1.5 – Paramètre de maille du monocarbure d'uranium en fonction du rapport C/U [Carvajal Nuñez et al., 2013], [Williams et al., 1960], [Storms, 1968].

Température (°C)	727	827	1127	1327	1427	1527	1627
$a$ (pm)	$500,6 \pm 0,1$	$500,6 \pm 0,1$	$503,8 \pm 0,1$	504,5	507,0	$507,5 \pm 0,5$	512

Tableau 1.2 – Évolution du paramètres de maille en fonction de la température pour le monocarbure d'uranium stœchiométrique [Frost, 1963].

La masse volumique théorique de la phase monocarbure déterminée par DRX, à partir du volume de la maille cristalline, à 298 K, vaut  $\rho_0(\text{UC}) = 13,60 \text{ g.cm}^{-3}$  [Manara et al., 2012]. L'expression 1.1 de l'évolution en température de  $\rho$ , la masse volumique, est basée sur la dilatation thermique d'UC [Andrew and Latimer, 1975]. Les valeurs estimées aux points de fusion sont  $\rho_{\text{Solide}}(\text{UC}) \approx 12,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ;  $\rho_{\text{Liquide}}(\text{UC}) \approx 9,84 \text{ g.cm}^{-3}$ .

$$\rho = \rho_0 [1 + 3(\Delta l/l_0) + 3(\Delta l/l_0)^2 + (\Delta l/l_0)^3] \quad (1.1)$$

Avec  $\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T}$  : coefficient de dilatation thermique linéaire,  $l_0$  la longueur initiale,  $\Delta l$  la variation de longueur et  $\Delta T$  la variation de température.

La présence d'impuretés dans le monocarbure modifie le paramètre de maille. Une augmentation de la teneur en oxygène dans l'UC induit une diminution du paramètre de maille. Cela a été constaté par de nombreux auteurs. Potter [Potter, 1971] a fait une revue de données expérimentales, elle est présentée en figure 1.6. La dispersion des valeurs est selon l'auteur, liée à la difficulté de bien maîtriser le rapport U/(C<sub>1+x</sub>+O<sub>x</sub>), soit la stœchiométrie de la matrice carbure. La limite de solubilité de l'oxygène correspond

au minimum de paramètre de maille : certains des auteurs (regroupés dans la synthèse de Potter) ont proposé une valeur de solubilité de 35 %at. de "UO", soit 17,5 %at. d'O dans le réseau UC.

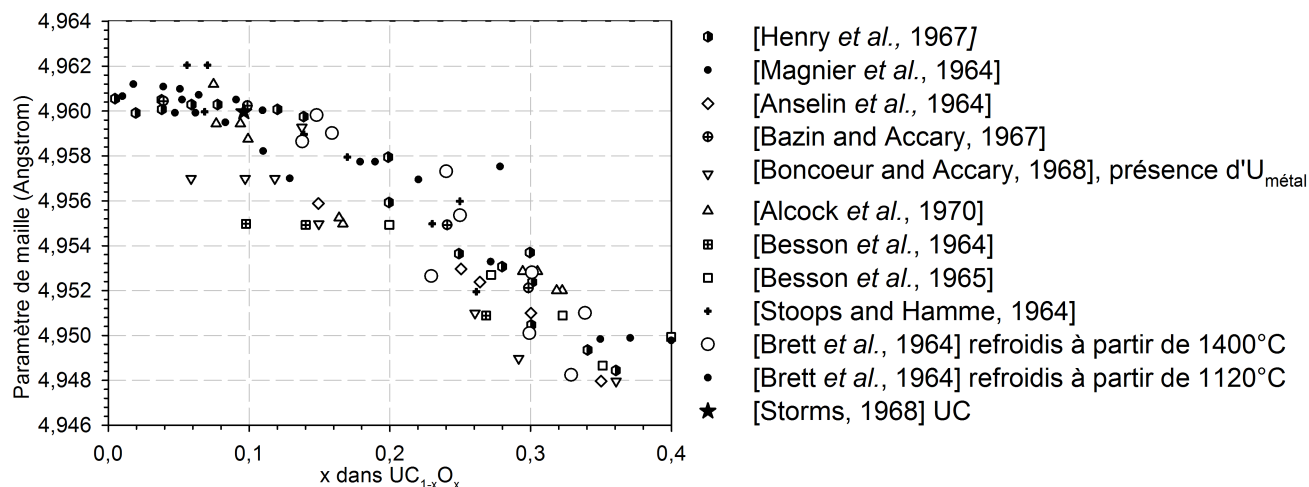


Figure 1.6 – Dépendance du paramètre de maille dans le système U-C-O en fonction de la fraction d'oxygène substituée au carbone dans UC [Potter, 1971]. Dans l'étude de Henry *et al.* pour des valeurs de  $x < 0,3$  de l'U<sub>métal</sub> est présent, pour des valeurs de  $x > 0,3$  un mélange d'oxyde et carbures sont présents.

Dans le cas de la présence d'azote, le paramètre de maille, à température ambiante, peut diminuer à  $a = 495,1$  pm [Frost, 1963]. Cela est attribué à la formation de nitrures de carbone non-stœchiométriques dans lesquels les atomes d'azote sont substitués aussi bien par des groupes C-N que des paires C-C [Cordfunke, 1975]. Le composé UC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> cristallise dans une maille CFC de type NaCl (groupe  $Fm\bar{3}m$ ). Son paramètre de maille varie de manière continue de  $a = 4,961$  Å pour UC à  $a = 4,88$  Å pour UN. Une légère dérive par rapport à la loi de Vegard a été observée par Cordfunke [Cordfunke, 1975] entre 1500 et 2000 °C, par DRX à haute température.

### 1.3.2.2 U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>

Le sesquicarbure U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> est un composé de structure cubique centrée (CC) de type Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> appartenant au groupe d'espace n° 220 et existe seulement en dessous de 1820 °C. Le paramètre de maille  $a$  du composé cubique U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> a été étudié jusqu'à 1810 °C par diffraction des rayons X. Sa valeur varie entre 807,3 pm à -263 °C [Boutard and de Novion, 1974] et 852,6 pm à 1810 °C [Benz and Farr, 1972]. La masse volumique donnée par DRX de l'U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> est de  $\rho(U_2C_3) = 12,85$  g.cm<sup>-3</sup> [Manara *et al.*, 2012].

Si U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> est la phase thermodynamiquement stable jusqu'à la température de décomposition péritectoïde (1560 °C) (transformation UC + UC<sub>2</sub> ↔ U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> à température constante), elle ne peut normalement pas être présente dans les échantillons trempés au-dessus de cette température. En raison des cinétiques lentes de formation d'U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et de décomposition d'UC<sub>2</sub>. Le composé dicarbure est donc préférentiellement formé et observé quelque soit la température. Une fois synthétisé, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> peut être trempé à température ambiante. Cependant, sa stabilité thermodynamique en-dessous de 977 °C est toujours controversée car certains auteurs reportent sa décomposition en UC + C à des températures inférieures [Benz, 1969].

### 1.3.2.3 $\alpha$ -UC<sub>2</sub>

Le dicarbure d'uranium existe sous deux structures différentes : une forme  $\alpha$  quadratique et une forme  $\beta$  cubique à plus haute température (voir partir suivante 1.3.2.4). Bowman *et al.* [Bowman *et al.*, 1966] ont montré par diffraction des neutrons que la phase à basse température  $\alpha$ -UC<sub>2</sub> ( $1480^\circ\text{C} < T < 1777^\circ\text{C}$ ) cristallise dans une structure quadratique de type CaC<sub>2</sub>, de groupe d'espace n° 139,  $I4/mmm$ , présentée en Figure 1.7.

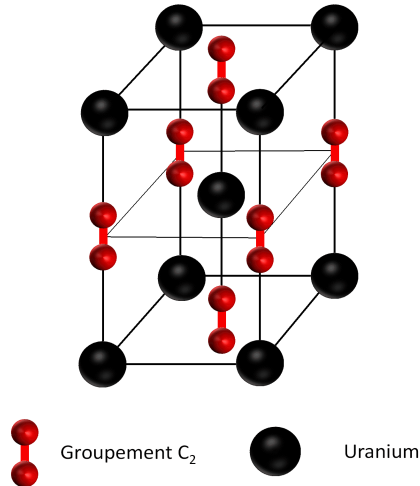


Figure 1.7 – Structure cristalline du dicarbure d'uranium sous sa forme quadratique.

Cette phase est facilement reconnaissable par microscopie optique de par sa morphologie, avec des grains en formation de Widmanstätten (ou de Thomson). La formation d' $\alpha$ -UC<sub>2</sub> interviendrait à partir de la distorsion de la maille d'UC lors de l'insertion d'atomes de carbone dans le réseau cristallin [Matzke, 1986], comme l'indique la figure 1.8.

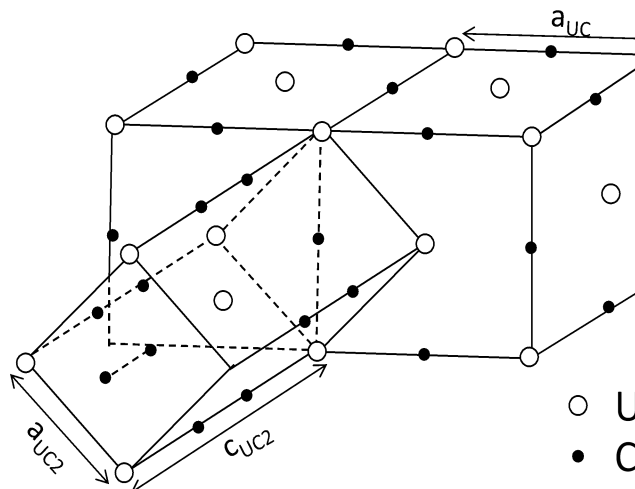


Figure 1.8 – Formation de la phase  $\alpha$ -UC<sub>2</sub> quadratique à partir de la maille d'UC [Matzke, 1986].

L' $\alpha$ -UC<sub>2</sub> est légèrement sous-stœchiométrique. Sa stœchiométrie augmente, de la composition UC<sub>1,89</sub> jusqu'à la composition UC<sub>1,92</sub> en fonction de la température [Holleck and Kleykamp, 1987]. Il se décompose

assez lentement lors du refroidissement : c'est pour cela qu'il coexiste à température ambiante avec le carbone pur (comme la phase métastable [Manara et al., 2012]). Il est alors possible d'établir un diagramme de phase du système binaire U-C métastable (Cf. Figure 1.9), dans lequel  $U_2C_3$  est exclu et  $\alpha\text{-UC}_2$  est présent avec UC et C à température ambiante [Laugier and Blum, 1971].

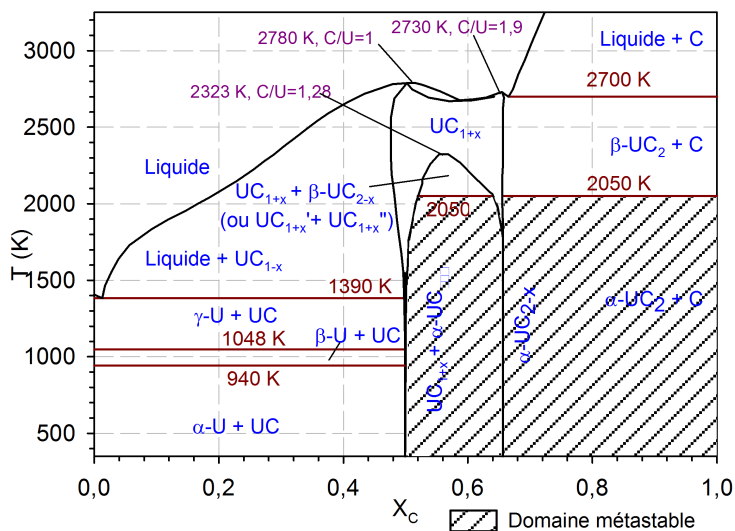


Figure 1.9 – Le diagramme de phase U-C métastable proposé par Laugier et Blum [Laugier and Blum, 1971].

Comme le montre le diagramme en figure 1.10,  $\alpha\text{-UC}_2$  se décompose suivant la réaction eutectoïde (transformation de phase solide-solide à température constante ; la phase au-delà de la température limite n'est pas liquide contrairement à un eutectique)  $2 \alpha\text{-UC}_2 \rightarrow U_2C_3 + C$  [Nickel and Saeger, 1968] pour une température inférieure à 1480 °C (1753 K). Cependant, plusieurs expériences ont montré que la phase basse température  $\alpha\text{-UC}_2$  ( $T < 1480$  °C ou 1753 K) peut être conservée dans des échantillons trempés rapidement. De plus, cette phase est également observée dans des échantillons ayant subi des traitements thermiques entre 1000 et 1400 °C pendant plusieurs heures, ce qui confirme que la décomposition eutectoïde a une cinétique de réaction lente [Buschinelli et al., 1975].

Tagawa *et al.* [Tagawa, 1970] ont montré, par diffraction des rayons X, que le paramètre de maille  $a$  de l' $\alpha\text{-UC}_2$  augmente linéairement entre  $UC_{1,80}$  et  $UC_{1,96}$  à température ambiante. Laugier et Blum [Laugier and Blum, 1971] ont en revanche observé par diffraction de rayons X haute température que  $c$  diminue de 605,6 pm à 800 °C, à 594,9 pm à 1427 °C. Le comportement suivant a été proposé par Frost [Frost, 1963] : les paramètres  $a$  et  $c$  augmentent jusqu'à 1200 °C ; puis  $c$  diminue jusqu'à 1800 °C pour revenir à sa valeur à l'ambiante.

La masse volumique estimée par DRX de l' $\alpha\text{-UC}_2$  métastable à température ambiante est  $\rho(\alpha\text{-UC}_{1,94}) = 11,69 \text{ g.cm}^{-3}$  pour  $C/U=1,94$  [Manara et al., 2012].

#### 1.3.2.4 $\beta\text{-UC}_2$

$\beta\text{-UC}_2$  est la phase à haute température du composé dicarbure ( $T > 1777$  °C). Bowman *et al.* [Bowman et al., 1966] ont déterminé que sa structure est de type KCN (Cf. Figure 1.11), correspondant au groupe d'espace n°225,  $Fm\bar{3}m$ .

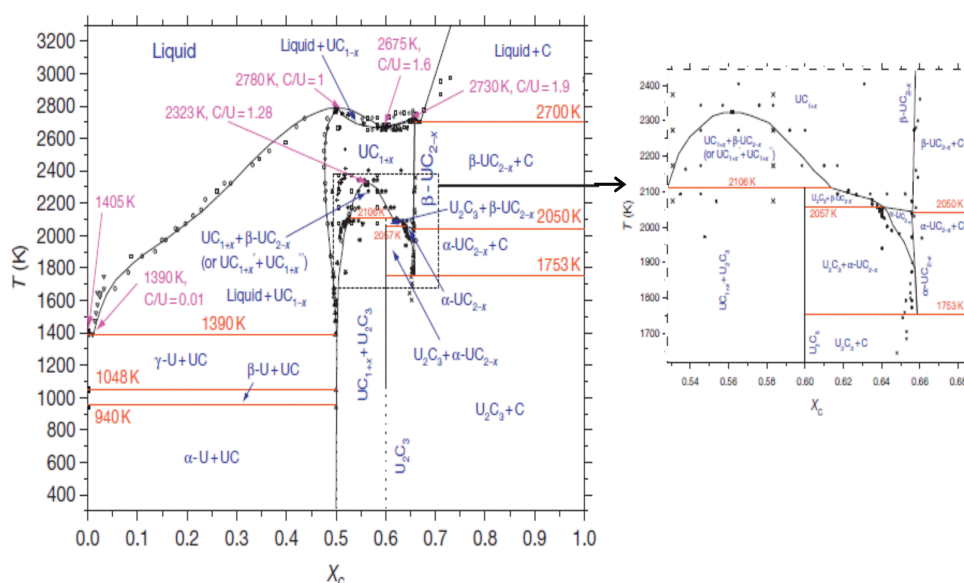


Figure 1.10 – Le diagramme de phase U-C obtenu à partir de données expérimentales et des calculs thermodynamiques [Manara et al., 2012].

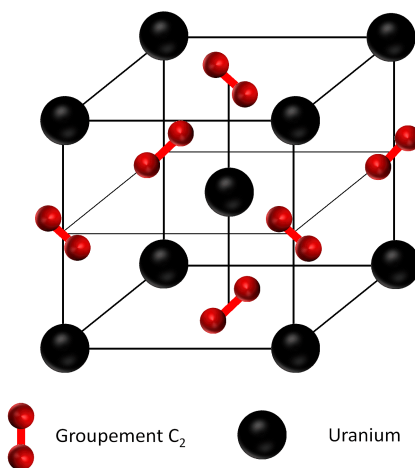


Figure 1.11 – Structure cristalline du dicarbure d'uranium sous sa forme cubique.

La miscibilité complète entre UC et  $\beta$ -UC<sub>2</sub> à haute température a été démontrée par plusieurs auteurs [Holley et al., 1984], [Benedict, 1987], [Storms, 1967], [Chartier and Van Brutzel, 2007]. C'est pourquoi, à haute température, les propriétés du monocarbure d'uranium, y compris le paramètre de maille, se prolongent linéairement jusqu'à la composition  $\beta$ -UC<sub>2</sub>. Le paramètre de maille  $a$  de  $\beta$ -UC<sub>2</sub> a été estimé par diffraction des rayons X à 548,8 pm à 1900 °C [Bowman et al., 1966], [Wilson, 1960].

La masse volumique théorique du  $\beta$ -UC<sub>2</sub> est estimée à  $\rho(\beta\text{-UC}_{1,94}) = 10,81 \text{ g.cm}^{-3}$  pour C/U=1,94 avec  $a = 548,8 \text{ pm}$  (valeur à 1900 °C) (Cf. section 1.3.3). Holleck et Kleykamp [Holleck and Kleykamp, 1987] ont donné une estimation de la valeur de la masse volumique comme étant  $\rho(\beta\text{-UC}_{2-x}) = 10,6 \text{ g.cm}^{-3}$  au point de fusion, soit 2480 °C.



### 1.3.3 Récapitulatif

Le Tableau 1.3 est un récapitulatif des données cristallographiques des composés UC, UC<sub>2</sub> et U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> qui ont été présentées dans la section précédente (section 1.3.2).

Composé	Cristallisation et groupe d'espace	Paramètre de maille à température ambiante	Composition et gamme de température
UC <sub>1±x</sub>	NaCl-CFC, $Fm\bar{3}m$ (n° 225)	496,1 ± 0,1 pm (UC <sub>1,0</sub> ), 495,6 pm (UC <sub>0,93</sub> )	C/U ∈ [0,82 ; 1,86], T <sub>fus</sub> = 2507 °C pour C/U=1
α-UC <sub>2</sub>	CaC <sub>2</sub> quadratique, $I4/mmm$ (n° 139)	a=352,45+0,75 (C/U-1,80) pm, c=1,702a	C/U ∈ [1,75 ; 1,90], UC <sub>2</sub> → U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + C (T<1517°C)
β-UC <sub>2</sub>	KCN-CFC, $Fm\bar{3}m$ (n° 225)	a=548,8 pm (à 1900°C)	Stable au-delà de 1777 °C, T <sub>f</sub> ≈ 2477 °C
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> -CC, $T_d^6 - I\bar{4}3d$ (n° 220)	808,99 ± 0,1 pm	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> → UC + UC <sub>2</sub> , (T>1820 °C)

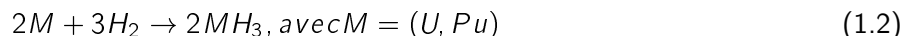
Tableau 1.3 – Récapitulatif des données cristallographiques pour les différents carbures d'uranium.

## 1.4 Elaboration des carbures

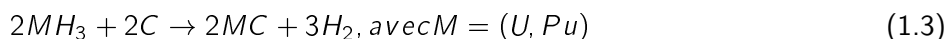
### 1.4.1 Voies de synthèse des carbures

#### 1.4.1.1 Synthèse à partir d'hydruure d'uranium

De nombreuses voies de synthèse sont envisageables pour l'élaboration de carbure d'uranium. Notamment, l'utilisation d'un métal hydruré [Rough and Bauer, 1960] a été mise en œuvre pour élaborer des carbures mixtes [Basini, 2008]. Ce procédé consiste à former au préalable un hydruure métallique (MH<sub>2+y</sub> avec M = (U,Pu)) en faisant réagir le métal en poudre dans du dihydrogène gazeux à une température d'environ 200-275 °C, selon l'équation 1.2.



Le carbure est ensuite formé conformément à la réaction 1.3. Cette méthode implique trois traitements thermiques (formation de l'hydruure, formation du carbure et frittage). Elle a donc été abandonnée car jugée inapplicable à l'échelle industrielle pour des raisons économiques [Lorenzelli et al., 1970].



La pureté du composé obtenu dépend en outre fortement de celle de l'hydrogène. Pour un gaz commercial, les teneurs en azote et en oxygène sont supposées très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de ppm : il est néanmoins nécessaire de le purifier avec un filtre en palladium, ce qui pénalise encore économiquement ce procédé dans la perspective de son application industrielle. En effet, même avec des gaz

contenant quelques dizaines de ppm d'impuretés, les échantillons obtenus au CEA/DEC/LCU par cette voie de synthèse n'étaient pas purs.

#### 1.4.1.2 Synthèse par fusion à arc

La fusion à arc est également envisageable pour former des carbures d'uranium à partir d'uranium métallique et de carbone ( $U + C \rightarrow UC$ ). La température de fusion du mélange d'uranium métallique et de carbone est atteinte grâce à la formation d'un arc électrique entre l'électrode du four et l'échantillon. Cette technique a l'avantage d'être très rapide à mettre en œuvre.

Dans la littérature, cette technique permet selon certains auteurs [Frost, 1963], [Tougait et al., 2012] l'obtention d'échantillons avec une taille de grains importante ( $> 100 \mu\text{m}$ ), une bonne densité (98-99 %  $d_{th}$ ) et une teneur en impuretés faibles ( $\approx 100$  ppm). La réaction est cependant difficilement maîtrisable pour produire un monocarbure. Un excès de carbone conduit à la formation d' $UC_2$ . Les matériaux obtenus sont en outre hétérogènes en composition et en texture [Pouzet and Fiquet, 2012], et les billes obtenues sont très difficilement usinables (découpage, polissage...) du fait de la présence d'importantes contraintes internes.

#### 1.4.1.3 Synthèse par voie sol-gel

La fabrication par la voie sol-gel [Handschuh, 2010] est une méthode d'élaboration qui nécessite une bonne connaissance de la chimie des actinides en solution. Elle se décompose en de nombreuses étapes, les deux premières étant la préparation du sol (mélange en phase aqueuse des cations métalliques avec les molécules pour la gélification), et la gélification (formation par chauffage d'un gel contenant des particules solides). Après optimisation, la synthèse par voie sol-gel permet en principe d'obtenir des particules sphériques de taille de l'ordre du micron voire submicronique de composition homogène résultant d'une co-condensation des métaux d'actinides [Pillon and Warin, 2010].

La voie suivante a été proposée par Mukerjee *et al.* [Mukerjee et al., 1993] pour la synthèse des carbures. Une solution aqueuse contenant des sels métalliques, de l'urée, de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) et du carbone graphite, est chauffée à  $90^\circ\text{C}$  pour obtenir un gel contenant des particules sphériques. Un rinçage avec un solvant organique ainsi qu'un séchage à l'air à  $110^\circ\text{C}$  permet d'extraire des billes d' $UO_3 + C$ , qui, calcinées dès 573 K sous  $\text{Ar} + 8\% \text{H}_2$ , donnent des billes d' $UO_2 + C$ . Ce mélange intime de carbone et de dioxyde d'uranium se transforme par carbothermie (voir partie 1.4.1.4) en UC lorsqu'il est porté à haute température [Kumar et al., 2013]. Il est cependant d'usage de distinguer les voies de synthèse par sol-gel et par carbothermie même si actuellement seule la préparation des réactifs diffère. Pour les actinides mineurs, la voie sol-gel est encore en cours de développement. Elle est en effet une voie prometteuse qui pourrait permettre d'obtenir des matériaux avec de faibles quantités d'impuretés.

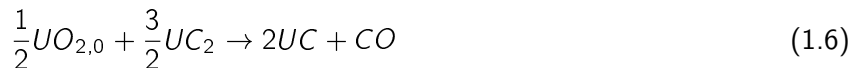
#### 1.4.1.4 Synthèse par carbothermie

La méthode de préparation la plus utilisée pour des applications industrielles est la synthèse par carboréduction d'un mélange de poudres d' $UO_2$  (ou  $U_3O_8$ ) et de carbone graphite. La préparation des poudres est détaillée dans la partie suivante 1.4.2.1. La carbothermie consiste à réduire l'oxyde suivant la réaction 1.4

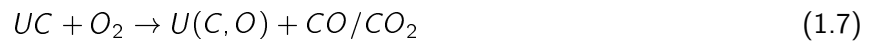
pour synthétiser le monocarbure d'uranium. Majumdar *et al.* [Majumdar et al., 2006] note qu'une quantité de carbone trop importante dans le mélange de poudres initial conduirait à former des carbures supérieurs ( $UC_2$  ou  $U_2C_3$ ), alors qu'une quantité trop faible mènerait à la formation d'un oxycarbure, puisqu'une fraction d'oxyde n'aurait pas été réduite. Dans ce dernier cas, les auteurs mentionnent également la possibilité de former de l'U métallique.



Néanmoins, Frost [Frost, 1963] indique que cette réaction n'est pas directe : elle a probablement lieu via la formation d' $UC_2$  comme intermédiaire réactionnel, selon les deux réactions 1.5 et 1.6 successives ci dessous :



Pour éviter la réaction du carbure avec l'oxygène (équation 1.7) ou l'azote (équation 1.8) de l'air, il est obligatoire de réaliser la carbothermie soit avec un balayage de gaz inerte, soit sous vide.



Cependant, pour les carbures mixtes, il a été montré [Matzke, 1986] que les résultats de traitement thermique sous vide primaire permettent d'obtenir des produits de meilleure qualité que ceux sous gaz inerte. En effet, lors de la synthèse carbothermique, un dégagement de CO se produit. Lorsque le traitement thermique est réalisé sous vide, la formation du carbure sera favorisée par évacuation de ce gaz CO [Matzke, 1986]. En effet, comme le principe de Le Chatelier le montre, lorsqu'un gaz est produit (CO) si celui est absorbé (atmosphère sous vide) l'équilibre réactionnel sera déplacé vers la formation d'UC dans ce cas. De plus, une atmosphère sous vide permet une température de traitement thermique plus faible (environ 100°C de moins), un temps de réduction plus court et d'obtenir des quantités d'azote plus faibles. L'utilisation d'un vide trop poussé (vide secondaire) entraîne une réaction rapide qui conduit à la densification des pastilles, et à une carbothermie incomplète. En effet, une densification importante des échantillons lors de la carbothermie (supérieure à 50 % de la densité théorique) induit une fermeture de la porosité. En conséquence, le CO ne peut pas être complètement dégagé et atteint localement une pression d'équilibre : la réaction de carbothermie s'arrête et conduit à la formation de carbures ayant un rapport C/U > 1 et des teneurs en oxygène résiduelles importantes. De plus, dans le cas du carbure mixte (U,Pu)C, un important problème de volatilisation du plutonium sous vide secondaire a été mis en avant par Suzuki *et al.* [Suzuki et al., 1981]. Les traitements thermiques de carbothermie sont donc classiquement réalisés sous vide primaire.

L'étude de la température de réduction carbothermique pour l'obtention de carbures mixtes (U,Pu)C sous vide montre un début de réaction dès 1200 °C avec une intensification à 1400 °C [Pascard, 1962]. Les

calculs thermodynamiques montrent que plus la température augmente plus la volatilisation du Pu augmente (surtout entre 1500 et 2000 °C), et cela a été confirmé entre 1300 et 1600 °C par Suzuki *et al.* [Suzuki *et al.*, 1981]. Dans la littérature, la température du palier isotherme de carbothermie est comprise entre 1400 et 1650 °C [Bel, 1962, Lorenzelli and Petit, 1968, Lorenzelli *et al.*, 1970, Suzuki *et al.*, 1981, Lorenzelli and Delaroche, 1980, Matthews, 1983]. Un compromis doit en effet être trouvé entre une faible volatilisation du plutonium et une réaction la plus complète possible, tout en restant en deça de la température à laquelle le matériau se densifie (1700 °C, qui est la température de frittage). De même, le temps de palier a été étudié : une durée de 5 heures a permis d'obtenir une réaction complète dans les conditions particulières (notamment poudres utilisées) de l'étude réalisée par Manara *et al.* [Manara *et al.*, 2012].

### 1.4.2 Etapes de fabrication par voie carbothermique

#### 1.4.2.1 Poudres d'UO<sub>2</sub> et de carbone utilisées pour la réaction carbothermique

La synthèse par carbothermie implique de mélanger intimement deux poudres (UO<sub>2</sub> et C). La surface spécifique et la granulométrie des agglomérats des poudres de départ influencent la cinétique de réaction. D'après Louwrier [Louwrier *et al.*, 1976], dans un cas idéal, la surface spécifique, *S*, doit être la plus grande possible, et la poudre doit également avoir une taille d'agglomérats faible. En effet, une faible granulométrie (< 15 μm) et une surface spécifique importante (entre 10 et 15 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) doivent permettre une réaction rapide ainsi qu'une bonne homogénéité du mélange et donc des échantillons de carbure. Néanmoins, une poudre d'UO<sub>2</sub> avec une surface spécifique importante aura tendance à s'oxyder très facilement lors de la fabrication et du stockage [Rousseau *et al.*, 2006]. Une étape de broyage telle que celles qui sont mises en œuvre avant frittage des pastilles (voir partie suivante 1.4.2.2) peut être envisagée pour diminuer la taille des agglomérats.

Bel [Bel, 1962] préconise de réaliser la carboréduction sur des comprimés plutôt qu'en utilisant un lit de poudre, afin d'obtenir un matériau plus homogène et permettre une manipulation plus facile. La réaction de carbothermie est plus rapide sur un lit de poudre (le dégagement de CO est facilité), mais la réaction n'est généralement pas homogène [Namba *et al.*, 1987]. En effet, la vitesse de diffusion du carbone étant faible [Manara *et al.*, 2012], une grande proximité entre les poudres d'UO<sub>2</sub> et de carbone est nécessaire pour garantir la formation du carbure.

Les poudres subissent donc un pressage avant la carbothermie pour augmenter les contacts entre les grains d'UO<sub>2</sub> et de carbone. Une pression de compactage comprise entre 250 et 600 MPa pour la formation de comprimés avant carboréduction est souvent appliquée sur le mélange de poudre [Sengupta *et al.*, 2012]. Cependant, elle doit rester faible pour que le dégagement de CO lors de la synthèse (Cf. équation 1.4) ne soit pas gêné par une compacité des poudres trop importante. Une pression trop élevée peut conduire à une densification et un gonflement de la pastille dû à une mauvaise évacuation du monoxyde de carbone lors de la carbothermie. C'est pourquoi certains auteurs [Ganguly *et al.*, 1980] conseillent une pression de pastillage plus faible, entre 70 et 140 MPa. Cependant, les valeurs de pression dépendent directement des ajouts mais surtout des caractéristiques des poudres. L'objectif est donc d'obtenir des densités de pastilles crues assez faibles, de l'ordre de 30 % de la densité théorique pour favoriser le dégagement de CO et éviter le frittage.

La densité des comprimés obtenues après carbothermie est de l'ordre de 40 à 50 % de la densité théorique [Matzke, 1986]. Cette faible densité est principalement due à de la porosité ouverte créée lors de l'évacuation

du CO produit par la réaction carbothermique 1.4.

#### 1.4.2.2 Mise en forme du carbure avant frittage

Les comprimés de carbure de faible densité obtenus après carbothermie sont broyés et pressés pour augmenter la surface spécifique des poudres et assurer un meilleur contact entre les grains de carbure lors du frittage des pastilles. De manière générale, l'augmentation du temps de broyage permet de diminuer la taille des particules. Ceci favorise les contacts entre les grains, facilite le frittage et améliore donc la densité des pastilles frittées [Matzke, 1986]. La relation entre le temps de broyage et la densité des pastilles frittées est illustrée en Figure 1.12.

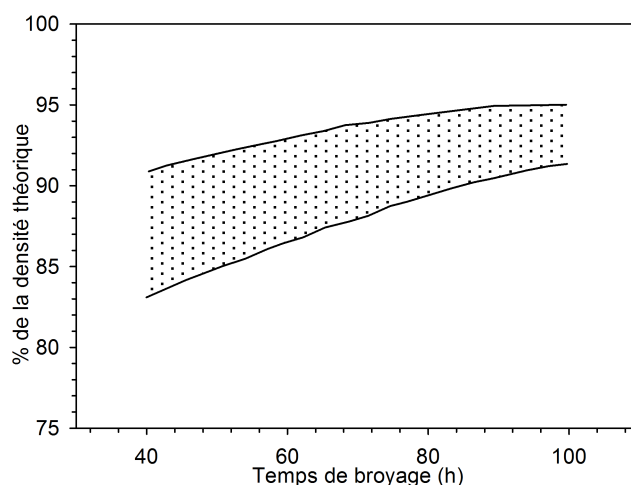


Figure 1.12 – Pourcentage de la densité théorique atteint en fonction du temps de broyage à sec dans un broyeur à boulets pour des carbures mixtes (U,Pu)C après frittage [Matzke, 1986].

Lorsqu'un broyeur à boulets est utilisé, Hausonne [Hausonne et al., 2005] indique qu'une taille de boulets environ 25 fois supérieure à la taille de la poudre souhaitée doit être utilisée lors d'un broyage à sec (matériaux céramiques). Les corps broyants doivent également correspondre à 45 à 50 % de la capacité volumique du bol de broyage et la poudre à broyer 20 à 25 % pour remplir correctement les espaces vides entre les boulets.

L'expérience acquise sur les carbures mixtes [Shalez and Matthews, 1981] révèle qu'un broyeur vibrant permet d'obtenir plus rapidement une poudre fine qu'un broyeur à boulets. Ce type de broyeur réduit significativement, même lors d'un cycle de courte durée (15 à 20 minutes), la taille des particules et augmente leur surface spécifique [Shalez and Matthews, 1981]. Il existe, de plus, des broyeurs vibrant de capacité élevée qui permettent de traiter des masses importantes à chaque cycle (2,5 kg), ce qui présente un intérêt certain dans le cadre d'une mise en œuvre industrielle.

Un broyage trop long, avec n'importe quel type de dispositif sur des poudres céramiques, peut induire une ré-agglomération des grains et donc défavoriser le processus de frittage [Hausonne et al., 2005]. Il faut donc trouver un bon compromis entre un temps de broyage assez long et une granulométrie de poudre correcte. Un endommagement des bols de broyage peut également être constaté pour des broyages longs, ainsi qu'une contamination des poudres par érosion des corps broyant. Un lubrifiant peut néanmoins être ajouté dans le but de limiter les frottements entre le bol et la poudre afin d'en limiter la contamination mais

également pour réduire l'énergie nécessaire à la diminution de la taille des grains (30 % de moins énergivore qu'un broyage à sec) [Hausonne et al., 2005].

Matzke [Matzke, 1986] a observé une corrélation entre une forte densité de pastilles frittées et des teneurs en oxygène et en carbone élevées. Ces pastilles contiennent également plus de phase secondaires (notamment sesquicarbure). Cela peut être dû à un relâchement de CO plus difficile du fait de la présence de moins de porosité ouverte, ou encore au captage d'atomes d'oxygène lors du broyage. Une étude réalisée au CEA/DEC/LEFCA montre également que l'oxygène est introduit principalement lors de l'étape de broyage dans le procédé de fabrication [Pelloquin, 2013].

Des essais de broyages en phase liquide (dodécane), sur les carbures d'uranium, ont été réalisés, l'immersion des particules visant à limiter l'oxydation [Le Guyadec et al., 2009]. De petits grains ( $D_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 2,6 \mu\text{m}$ ) ont été obtenus après 5h de broyage. Les analyses DRX et MEB n'ont *a priori* pas révélé d'oxydation des grains (une fois étuvés pendant 70 h à 50°C sous argon). Cependant, si une couche d'oxyde d'épaisseur submicronique s'est formée à la surface des échantillons, les techniques expérimentales mises en place ne permettent pas de le vérifier.

Un liant peut être également ajouté lors du broyage pour favoriser la tenue mécanique des comprimés et augmenter la densité des échantillons frittés. Le liant souvent utilisé pour les carbures mixtes est l'acide stéarique [Matzke, 1986]. Majumdar *et al.* [Majumdar et al., 2006] ont également utilisé du bécénate de zinc comme lubrifiant (utile lors de l'étape de pressage) couplé à du naphthalène comme liant afin d'atteindre des densités pressées avant frittage de 65 % de la densité théorique. Une étude menée au CEA sur les carbures d'uranium a permis de tester plusieurs liants : huile de paraffine, camphre et naphthalène [Bel, 1962]. Le naphthalène permet d'obtenir une densité finale plus élevée à des températures plus faibles par rapport aux deux autres ajouts.

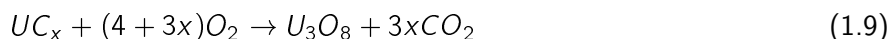
Cependant, l'ajout d'un liant ou d'un lubrifiant au matériau implique d'adapter les traitements thermiques en y ajoutant une étape de déliantage - entre 350 et 450 °C - avant d'atteindre le palier isotherme à la température de frittage. Majumdar *et al.* [Majumdar et al., 2006] ont encore ajouté une étape supplémentaire entre le déliantage et le frittage : le four est tiré sous vide et porté à 750 °C dans le but d'éliminer les gaz issus de la dégradation thermique des additifs. En effet, l'ajout d'additifs est susceptible d'augmenter fortement les teneurs en impuretés dans les échantillons, voire de modifier leur stœchiométrie en cas de présence de carbone résiduel provenant de ces mêmes additifs.

Enfin, la poudre de carbure doit être pressée pour favoriser la densification du matériau lors du frittage. Une pression élevée est en effet recommandée pour atteindre une valeur s'approchant de 65 % de la densité théorique.

### 1.4.2.3 Manipulation des poudres de carbure

Il est important de noter que les poudres de carbure d'actinides présentent un fort caractère pyrophorique. Lorsque le matériau présente une grande surface spécifique, il peut réagir violemment avec l'oxygène même dans le cas d'une très faible sollicitation (frottements, chocs) [Berthinier et al., 2011, Le Guyadec et al., 2009]. La réaction d'oxydation est très exothermique ( $1098 \text{ kJ/mol} \leq Q_R \leq 1485 \text{ kJ/mol}$  à 25 °C d'après [Le Guyadec et al., 2009, Matcheret, 1970]) : la température peut passer de quelques centaines à 2000 °C en quelques secondes. Cette réaction 1.9 peut se produire à température ambiante et pour les pressions

partielles en oxygène inférieures à 0,2 bar [Berthinier et al., 2011].



Le risque de pyrophoricité est plus important sur des poudres fines que sur des échantillons broyés grossièrement ou bien des massifs [Sowden and Hodge, 1964], [Murbach, 1963]. En effet, le matériau pulvérulent est susceptible d'isoler thermiquement le volume de poudre et favoriser l'emballement de la réaction (la chaleur n'est pas évacuée). La température d'ignition (début d'emballement de la réaction) a été mesurée par analyses thermiques (Differential Scanning Calorimetry et Differential Thermal Analysis) dans l'air [Berthinier et al., 2011]. Les auteurs ont montré que les températures peuvent varier suivant la géométrie du creuset utilisé pour l'analyse, la hauteur du lit de poudre de carbure et le flux de gaz. Plus le contact gaz/poudre est important, plus l'ignition sera importante. Cette température peut varier de 200 à 600 °C [Dell, 1967]. Le risque de pyrophoricité peut être endigué en travaillant sous une atmosphère pauvre en oxygène. Hancock [Hancock, 2014] recommande des atmosphères contenant moins de 10 ppm d'oxygène.

D'autre part, les carbures d'actinides, lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère contenant de l'oxygène et/ou de l'azote, absorbent très facilement ces impuretés. La présence d'oxygène dans les combustibles est défavorable puisqu'il induit un gonflement non négligeable lors de leur utilisation en réacteur [Saibaba et al., 1987]. Camagni *et al.* [Camagni et al., 1968] ont montré qu'une couche d'oxyde créée sous air peut avoir un effet de passivation, limitant l'oxydation des échantillons d'UC plus en profondeur. Mazaudier *et al.* [Mazaudier et al., 2010] observent le même effet sur les carbures mixtes, mais dans une moindre mesure. La formation et la croissance d'une poudre d'oxyde fine de faible densité tend à enrayer le phénomène d'oxydation des échantillons en profondeur.

Les systèmes de purification de N<sub>2</sub> sont plus simples que ceux d'argon, et le gaz N<sub>2</sub> est moins onéreux. Les boîtes à gants dans lesquelles sont manipulées les poudres sont donc généralement inertées en azote. Cependant la contamination des échantillons peut intervenir lors de leur préparation. Une étude, réalisée au CEA de Fontenay-aux-Roses [Lorenzelli et al., 1966], a montré une importante contamination des carbures mixtes avec de l'azote, probablement lors de l'étape de broyage des pastilles après carbothermie. Une étude plus récente [Mazaudier et al., 2010] préconise une élaboration sous argon pour éviter la formation d'oxy-carbo-nitrures.

### 1.4.3 Frittage

#### 1.4.3.1 Conditions de frittage

Le frittage est la densification spontanée d'une poudre par diffusion. Il consiste généralement en un traitement thermique isotherme à haute température, avec ou sans charge. Trois étapes interviennent lors de ce traitement, illustrées sur la figure 1.13. Le premier stade du frittage est une compétition entre une consolidation (cohésion entre grains sans diminution de la porosité) et une densification (diminution de la taille des interstices par rapprochement des grains) par transfert de matière qui permet de créer les contacts entre les grains. La densification s'intensifie lors du deuxième stade, si bien que la porosité fermée diminue

fortement. Enfin, le troisième et dernier stade est atteint lorsque la majorité de la porosité a été refermée. Les pores résiduels sont principalement localisés aux points triples sauf dans le cas d'une coalescence des grains exagérée (consolidation) qui donnera lieu à une porosité intragranulaire et limitera la densification.

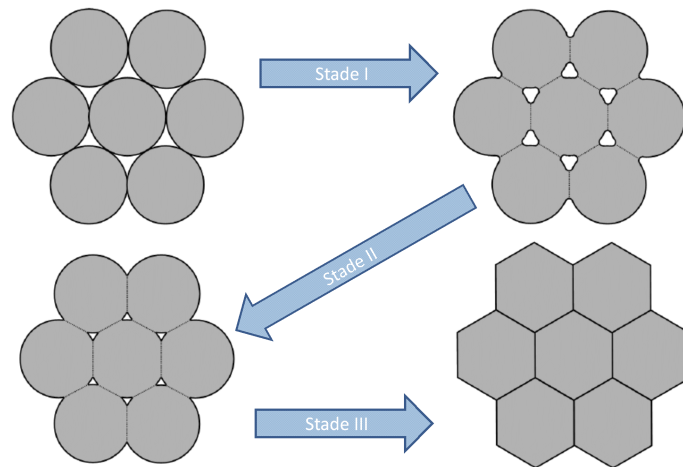


Figure 1.13 – Représentation schématique d'un compact granulaire lors des différents stades de frittage successifs.

L'effet de la température de frittage sur la densité finale d'un carbure mixte (U,Pu)C a été étudié [Suzuki et al., 1981]. Dans les conditions expérimentales particulières que les auteurs ont utilisées, la densité finale des pastilles est maximale à partir de 1700°C (Cf. figure 1.14).

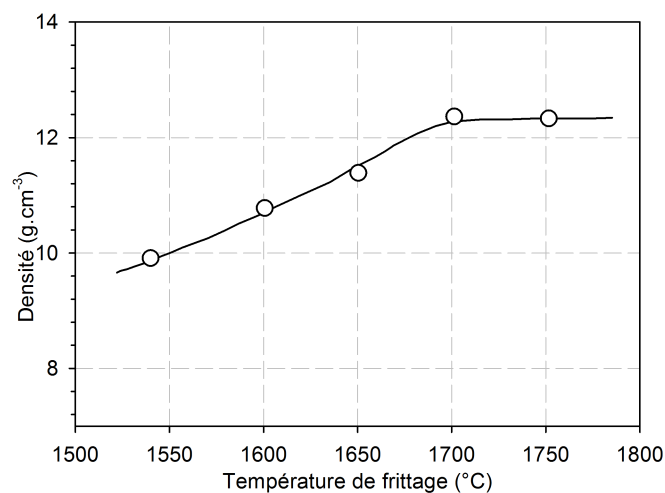


Figure 1.14 – Effet de la température de frittage sur la densité de pastilles d'(U,Pu)C provenant d'une poudre broyée pendant 47 h et fritté sous hélium pendant 3 h [Suzuki et al., 1981].

Cette étude [Suzuki et al., 1981] s'est également intéressée à l'effet du temps de palier lors du frittage. La figure 1.15 montre que la densité des pastilles augmente au cours des premières heures de frittage. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre, une stabilisation est atteinte au bout de trois heures de palier. La gamme de température classiquement utilisée pour l'étape de frittage des carbures mixtes est comprise



entre 1600 et 1800°C, pour un traitement thermique isotherme d'une durée comprise entre 2 et 8 heures [Matzke, 1986].

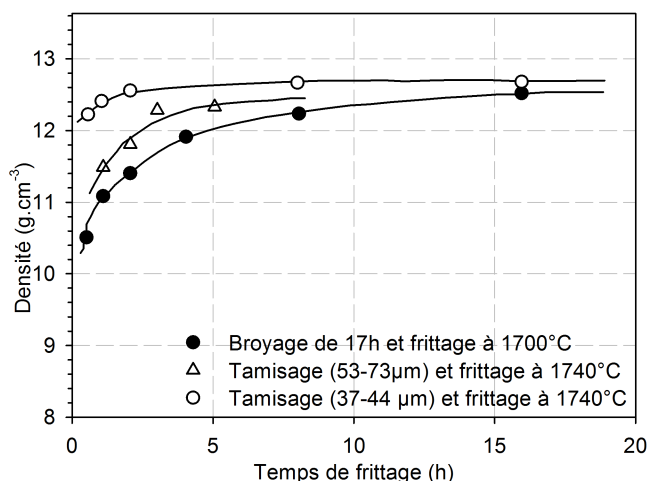


Figure 1.15 – Effet du temps de frittage sur la densité de pastilles d'(U,Pu)C [Suzuki et al., 1981].

Le traitement thermique peut être réalisé sous diverses atmosphères [Ganguly et al., 1980]. De nombreux auteurs ont réalisé un frittage sous vide (primaire ou secondaire) [Lorenzelli et al., 1970], [Bel, 1962], [Suzuki et al., 1981], [Lorenzelli and Delaroche, 1980], [Richter, 1988]. Les frittages sous vide induisent cependant une forte volatilisation du plutonium [Suzuki et al., 1981] tout comme lors de l'étape de carbothermie (voir partie 1.4.1.4). Des frittages ont donc été réalisés sous argon [Matthews, 1983], éventuellement hydrogéné à 8% [Majumdar et al., 2006] afin de limiter la formation de sesquicarbure ( $M_2C_3$ ) par la réaction 1.10.



sous Ar+ 8% $H_2$ , avec  $M = U, Pu$

### 1.4.3.2 Additifs de frittage

Le nickel est l'élément le plus utilisé comme additif de frittage dans la fabrication de carbures mixtes (U,Pu)C [Anselin et al., 1963]. Un ajout de nickel permet d'augmenter la densité finale, mais a également un effet sur la microstructure, puisqu'il augmente la taille des grains de façon importante. La température de frittage est de plus abaissée (autour de 1400 °C), car les phénomènes de frittage mis en jeu sont différents, appelés frittage en phase liquide et dissolution-précipitation. L'apparition d'une phase liquide favorise le réarrangement des grains. En principe, un eutectique peut en effet se former dès  $\sim 1060^\circ C$  ([Pickles et al., 1980], [Matzke, 1974]), avec apparition d'une phase liquide (U-Ni). L'ajout de nickel permet également d'augmenter la mobilité des espèces les plus lentes - *i.e.* la diffusion de l'uranium [Holleck and Kleykamp, 1987] ( $Q_U > Q_C$ ) - de plusieurs ordres de grandeurs à la température de frittage et de faciliter le réarrangement des particules (dissolution-précipitation).

Il faut cependant noter que la quantité optimale de Ni est située entre 0,1 et 0,5 % massiques [Anselin et al., 1963]. En effet, une autre étude [Pickles et al., 1980] présente des essais de frittage entre 1350

°C et 1750 °C avec des ajouts plus importants en nickel (0,75 et 1,0 wt.%), et ceux-ci conduisent à des modifications importantes de la microstructure avec la formation de plusieurs phases secondaires ( $UNi_5$ ,  $U_5Ni_7$ ,  $U_2NiC_3$ ).

## 1.5 Conservation des échantillons de carbure

Une fois les échantillons fabriqués, plusieurs phénomènes se produisent : une corrosion des échantillons intervient lorsqu'ils sont en contact avec l'oxygène, suivie d'une fissuration des échantillons qui peut aller jusqu'à leur destruction par décohésion des grains [Peakall and J.E., 1962]. Le problème de corrosion fissurante a déjà été observé par Berthinier *et al.* [Berthinier et al., 2013]. Les auteurs ont caractérisés des échantillons d'UC après leur oxydation dans un mélange d'oxygène et d'azote. Les analyses par DRX ont montré la présence d' $UO_2$ . La taille des cristallites est comprise entre 2 et 8 nm, d'après les observations MET. De fines lamelles de graphite se sont formées entre les couches d'oxyde. La croissance des grains d' $UO_2$ , et donc le changement de volume molaire, induit des contraintes mécaniques dans les échantillons. Leur relaxation est ainsi possible seulement par fracturation du matériau, la rupture des plus petits grains se déroulant en premier.

La détérioration des matériaux carbures peut également se produire par hydrolyse, lors d'un contact avec de l'humidité. Dans plusieurs études [Kempter, 1962, Colby Jr, 1966, Schürenkämper, 1970] la réaction 1.11 a été observée de l'ambiante jusqu'à 400 °C. Une augmentation de la température favorise et accélère la réaction.



L'étude réalisée par Colby [Colby Jr, 1966] montre en revanche que les carbures, une fois irradiés en réacteur, ne s'hydrolysent pas au contact d'une atmosphère humide. Le domaine de températures qu'il a couvert ne s'étend cependant que jusqu'à 100 °C. Ce résultat a été confirmé à l'ambiante par les études de Murbach *et al.* [Murbach et al., 1964] et de Bradley *and al.* [Bradley et al., 1964].

## 1.6 Conclusions

Les carbures d'actinides présentent des propriétés intéressantes notamment pour des utilisations en réacteur à neutrons rapides : leur grande densité en atomes fissiles ainsi que leurs excellentes propriétés thermiques en font potentiellement des combustibles à la fois économiques (cœurs plus compacts et plus efficaces) et sûrs (marge à la fusion élevée). La phase majoritaire de ces combustibles est le monocarbure cristallin (U,Pu)C, dont un bon simulant est le carbure d'uranium UC, puisqu'ils possèdent des structures très similaires. La thermodynamique montre cependant que le domaine d'existence de ce composé est très étroit à basse température (en-dessous de 1119 °C). Le dosage des réactifs va donc constituer un enjeu important lorsqu'il va s'agir d'obtenir un matériau sans seconde phase. Un défaut de carbone peut conduire à la présence d'une phase d'uranium métallique alors qu'un excès devrait favoriser la formation d'autres carbures ( $UC_2$  ou  $U_2C_3$ ).

Bien que de nombreuses voies d'élaboration du carbure existent, c'est la voie de synthèse par carbothermie qui a été la plus largement mise en œuvre jusqu'à aujourd'hui. Elle est relativement mûre et permet d'obtenir des échantillons frittés à la fois denses et homogènes. Les conditions de synthèse ont fait l'objet d'une revue détaillée et il en existe qui garantissent une réaction complète, soit l'obtention d'un matériau relativement pur en termes de phases.

La synthèse par carbothermie passe néanmoins par la manipulation de carbures en poudre, or ce matériau est particulièrement réactif avec l'oxygène, l'humidité et l'azote présents dans l'atmosphère environnante. Sous air, il peut réagir très violemment à température ambiante (pyrophoricité). Sous atmosphère inertée, il est susceptible d'absorber ces gaz s'ils sont présents en tant qu'impuretés. La présence d'O et de N va influencer le paramètre de maille du composé carbure, mais surtout l'hydrolyse et l'oxydation des échantillons sont corrosives : elles peuvent induire leur fracturation voire leur destruction par décohésion des grains. Il est donc important de contrôler l'atmosphère dans laquelle les poudres sont manipulées.

## **Chapitre 2**

# **Élaboration et préparation des échantillons**



## 2.1 Introduction

L'élaboration de carbure d'uranium requiert la maîtrise des paramètres opératoires de fabrication. En effet, comme le montre la bibliographie (Cf. chapitre 1) ses caractéristiques doivent être contrôlées. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de disposer d'un matériau modèle qui serve de simulant pour les études de R&D sur les combustibles à base de carbures mixtes  $(U,Pu)C_{1+x}$ . Ses spécifications ont été définies dans l'optique de futurs travaux envisagés sur les propriétés de transport des gaz de fission dans l'UC, c'est pourquoi aucune seconde phase n'est souhaitable. Une forte densité est nécessaire pour s'affranchir des effets de porosité. D'autre part, une présence d'oxygène trop importante a un impact sur le gonflement du matériau sous irradiation [Saibaba et al., 1987], et va induire des changements de propriétés (Cf. section 1.3.2.1). Idéalement, le matériau fabriqué doit donc posséder les spécifications suivantes :

- le matériau doit être monphasé en monocarbure d'uranium (UC), sans phase secondaire en U,  $UC_2$ ,  $U_2C_3$  ou C,
- la densité finale doit être supérieure à 95% de la densité théorique,
- la taille des grains doit être supérieure à 10  $\mu m$ ,
- les échantillons doivent être de taille centimétrique et avoir des géométries simples pour permettre un usinage particulier si nécessaire,
- la quantité nécessaire pour mener un programme d'étude est de l'ordre de quelques dizaines d'échantillons à propriétés maîtrisées et reproductibles,
- le matériau doit comporter des teneurs en impuretés (notamment oxygène et azote) les plus faibles possibles.

Un procédé dit de référence a été choisi, basé sur des travaux antérieurs réalisés lors de la mise en place de l'étude au sein du Laboratoire du Combustible Uranium (CEA/DEC/LCU). La voie de synthèse choisie est la carbothermie, suivie d'un frittage pour densifier les échantillons. Ce procédé est, en effet, celui qui est actuellement le plus mûr pour obtenir un matériau homogène, monphasé, proche de la stœchiométrie et de forte densité (voir partie 1.4.1).

Les matières premières, composées de poudre d' $UO_2$  et de graphite broyé, sont minutieusement pesées et mélangées dans les proportions requises pour la synthèse du carbure par réduction de l'oxyde par le carbone. Des étapes de mélange, broyage et pastillage sont nécessaires pour obtenir des poudres plus fines et des contacts plus intimes entre les différents grains afin de favoriser la réaction. Le caractère pyrophorique des poudres de carbures d'uranium [Berthinier et al., 2011], [Le Guyadec et al., 2009] oblige *a minima* la manipulation des poudres sous atmosphères pauvres en oxygène pour des questions de sécurité. C'est pourquoi, dans le procédé de référence, les échantillons pulvérulents ou pastillés sont manipulés en boîte à gants inertées sous azote. Il est important de noter que dans ce procédé de référence mis au point précédemment, du fait de la contrainte d'équipement, les échantillons sont en contact avec l'air à plusieurs reprises : après la carbothermie, avant le frittage, lors de la préparation (Cf. Figure 2.1), ce qui peut modifier leur composition et entraîner leur dégradation.

Ces matériaux réactifs sont, en effet, sujets à de la contamination par l'atmosphère, principalement par l'humidité, l'oxygène et l'azote [Saibaba et al., 1987]. Le problème de contamination est encore plus critique que dans le cas des combustibles métalliques par exemple [Scotta et al., 2011]. De fait, le contrôle de l'atmosphère lors de la manipulation des poudres dans le procédé de référence n'a pas empêché la

contamination gazeuse des échantillons (voir partie 4.3.2.1). Une enceinte de boîtes à gants sous argon a donc été mise en place au cours de la thèse afin de limiter les contaminations gazeuses. Les passages sous air lors de l'élaboration ont été éliminés. En résumé, l'ensemble du procédé d'élaboration a alors été confiné sous atmosphère contrôlée en oxygène, azote et vapeur d'eau (voir partie 2.3).

## 2.2 Présentation générale du procédé d'élaboration dit de référence

Par rapport aux autres voies de synthèse possibles (Cf. chapitre 1.4.1), la carboréduction permet actuellement d'obtenir des échantillons mieux maîtrisés en termes de composition et d'homogénéité. C'est également la voie de synthèse la plus simple à mettre en œuvre, qui est par ailleurs mise en œuvre à l'échelle industrielle pour alimenter des réacteurs expérimentaux [Majumdar et al., 2006]. Des études ont été réalisées au CEA/DEC/LCU par carbothemie auparavant et les équipements sont donc facilement accessibles. L'utilisation d'uranium métallique dans le procédé de synthèse par fusion à arc a également été testée, mais l'étude réalisée a confirmé que cette voie n'est pas adaptée pour obtenir des échantillons homogènes, en accord avec la littérature (voir partie 1.4.1). Le frittage-réaction sur un mélange U + C a aussi été étudié, mais n'a donné pour l'instant que des échantillons hétérogènes en composition. La manipulation de la poudre d'uranium a été jusqu'à maintenant réalisée sous air, or celle-ci s'avère encore plus pyrophorique que la poudre d'UC [DaSilva, 2011]. En effet, la présence de carbone implique la formation de dioxyde de carbone ( $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ) qui permet de modérer la pyrophoricité. Cette voie de synthèse a aussi été écartée, bien qu'une enceinte de boîtes à gants inertée sous argon (Cf. section 2.3) ait été mise en place.

La voie de synthèse du carbure choisie est donc la carboréduction, par réduction du dioxyde d'uranium par du carbone. Un premier lot d'échantillons a été fabriqué suivant le procédé d'élaboration dit de référence, présenté en Figure 2.1 pour lequel différentes étapes ont été réalisées sous air. La densification est réalisée par frittage. Les conditions précises de fabrication lors de chacune des étapes décrites ici figurent dans les parties qui suivent.

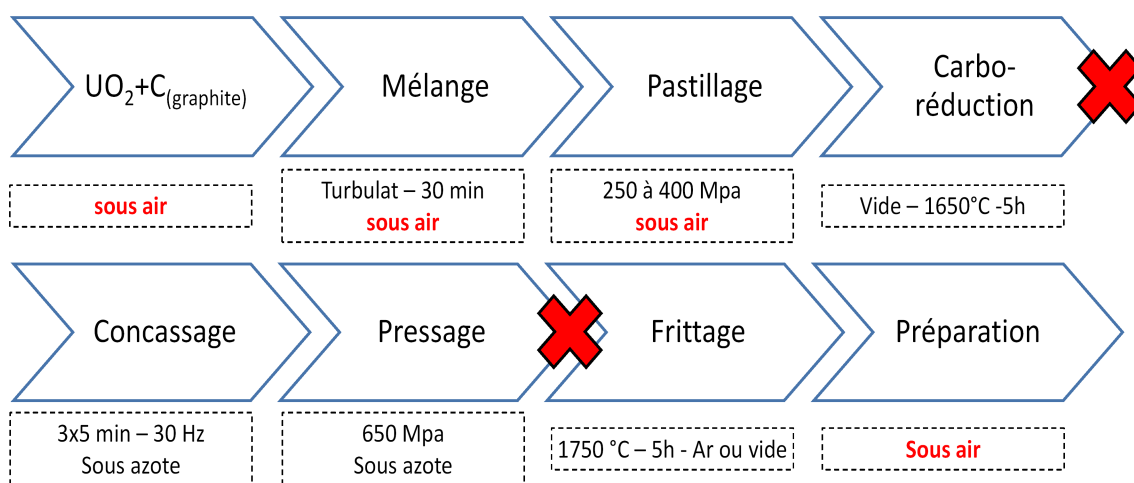


Figure 2.1 – Procédé d'élaboration de référence : synthèse par carboréduction et densification par frittage. Les croix rouges symbolisent une rupture de la chaîne de confinement (passages sous air).

## 2.3 Nouveau dispositif de manipulation : BaGCARA

Les premières fabrications ont été réalisées suivant le protocole de référence présenté dans la section précédente 2.2. Celui-ci ne permet pas de garantir une atmosphère contrôlée à chaque étape, si bien que de fortes teneurs en oxygène ont été constatées dans les échantillons (voir partie 4.3.2.1). Un confinement complet des échantillons de carbure sous atmosphère maîtrisée (argon purifié) a été mis en place à chaque étape de leur fabrication. La manipulation des poudres constitutives du mélange a encore été réalisée sous air. Le confinement du carbure a été rendu possible par un dispositif constitué de deux boîtes à gants, nommé BaGCARA (Boîte à Gants pour CARbures d'Actinides). Une photographie et un schéma explicatif sont présentés en Figure 2.2. L'installation comporte une boîte à gants de préparation (BàG préparation) qui est reliée par un sas (SAS 1) à une autre BàG (Boîte à Gants) principalement dédiée aux traitements thermiques (BàG four). Les sas 2 et 3 permettent de faire les entrées et sorties des échantillons et matériels nécessaires. L'atmosphère des sas d'entrée et sortie est purgée avant chaque transfert réalisé afin de limiter l'impact sur l'atmosphère de la BàG.

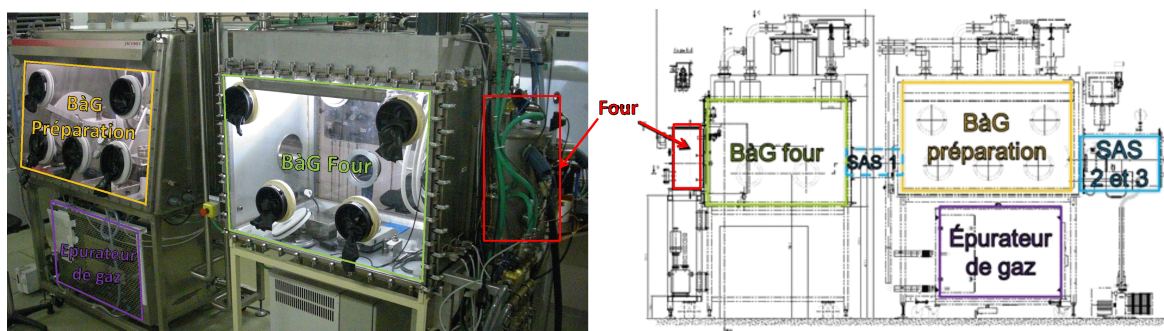


Figure 2.2 – Dispositif de boîtes à gants : BaGcara. L'abréviation BàG correspond au terme boîte à gants.

Bien que la littérature n'ait pas montré de différence dans les teneurs en azote finales pour des échantillons élaborés soit sous azote soit sous argon (Cf. section 1.4.2.3), une étude [Mazaudier et al., 2010] préconise de travailler sous argon pour limiter la nitruration des échantillons. Des signaux sur les spectres d'analyse par réactions nucléaires (Cf. section 4.3.1) ainsi que l'analyse élémentaire par fusion réductrice de l'azote (Cf. annexe H) indiquent en effet que les carbures élaborés avec le procédé de référence (hors BaGCARA, voir partie 2.2) contiennent des teneurs en azote de l'ordre de plusieurs pourcents massiques. C'est pourquoi les nouvelles fabrications suivant le procédé dans BaGCARA ont été réalisées sous argon.

Le contrôle de l'atmosphère est assuré par l'épurateur de gaz P[SYS] II, fourni par Jocamex. Il est composé de deux colonnes d'épuration en parallèle (Cf. figure 2.2) [Fiquet and Raveu, 2013] et est commun aux deux boîtes à gants. Les teneurs en  $O_2$  et  $H_2O$  sont mesurées en continu (avec seuils d'alarme). Cependant, les teneurs en azote ne sont pas contrôlées. La vitesse de renouvellement de l'atmosphère (débit) est ajustée en fonction des teneurs mesurées. Ce débit est typiquement de  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , pour un volume total de l'enceinte d'environ  $2,2 \text{ m}^3$ . Lorsqu'une ligne d'épuration est saturée, c'est à dire que la teneur en  $O_2$  n'est plus stabilisée et ne cesse d'augmenter dans l'enceinte, il faut passer manuellement sur la seconde ligne. La ligne saturée peut alors être régénérée. La régénération consiste en un chauffage des lignes d'adsorption sous balayage d'argon hydrogéné à 5%. Cela permet la désorption de l'humidité et la réduction



de l'absorbeur d'oxygène (cuivre). Le gaz de régénération est rejeté à la ventilation. La régénération est couteuse en temps (15 heures) et en gaz (10 m<sup>3</sup> de gaz dans les conditions CNTP, soit une bouteille L50). Un écran de contrôle permet de connaître en permanence les pressions partielles en oxygène et en H<sub>2</sub>O auxquelles sont soumis les échantillons de la carbothermie jusqu'à leur préparation. La quantité d'oxygène souhaitée est <10 ppm d'O<sub>2</sub> afin d'obtenir des échantillons les plus purs possible et également de limiter le risque de pyrophoricité des poudres [Hancock, 2014]. Lors des manipulations la teneur en oxygène se situe typiquement entre 0,2 et 2 ppm et la teneur en H<sub>2</sub>O se stabilise généralement à 0,1 ppm.

La boîte à gants de préparation comprend tous les dispositifs nécessaires à la fabrication des pastilles : une balance avec une précision au milligramme, un broyeur oscillo-vibrant (Cf. Figure 2.16), des tamis, une presse uniaxiale manuelle. Le polissage a été réalisé avec une mini-polisseuse de la marque Buehler, modèle MiniMet 1000, choisie pour sa compacité. La découpe des échantillons a été réalisée avec une micro-scie dotée d'une lame diamantée de la marque Technoorg Linda, modèle MS 3. Ces deux appareils sont présentés en Figure 2.3. Le polissage et la découpe nécessitent de fixer les échantillons sur des plots métalliques avec une colle fusible à 140 °C (Crystal Bond ®). Une fois les disques de carbure d'uranium fritté obtenus dans BàGCARA, les mesures de densité géométriques et par immersion dans le limonène (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) y sont également réalisées (voir annexe I).

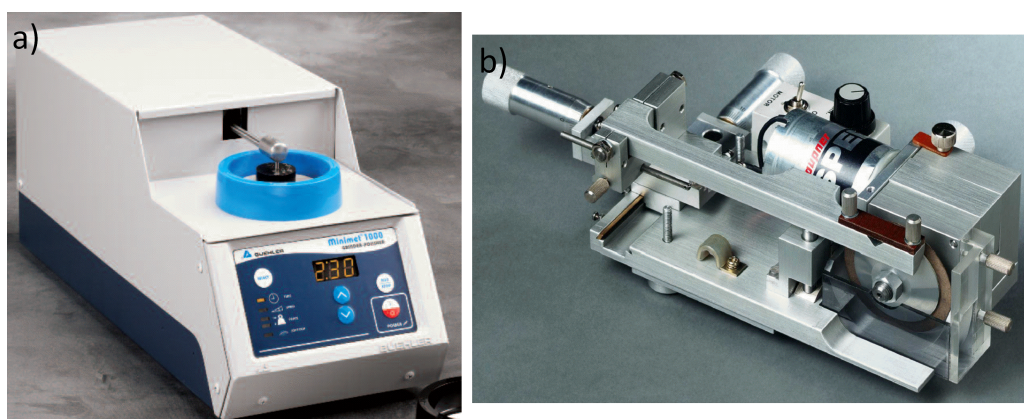


Figure 2.3 – La mini-polisseuse et la micro-scie utilisées dans l'enceinte BàGCARA pour la préparation des échantillons.

La Figure 2.4 illustre le nouveau procédé implémenté, qui prend en considération toutes les améliorations apportées ainsi que l'intégration de la préparation des échantillons dans le dispositif de boîtes à gants. Le détails des étapes de fabrication est présenté dans la suite de ce chapitre.

## 2.4 Poudres : caractéristiques des produits mis en œuvre

### 2.4.1 La poudre d'UO<sub>2</sub>

La synthèse d'UC est réalisée à partir d'une poudre d'UO<sub>2</sub> et d'une poudre de graphite. L'objectif est d'élaborer un mélange le plus intime possible afin de favoriser les réactions. La poudre d'UO<sub>2</sub> utilisée provient d'Areva NC (Pierrelatte), d'un lot référencé TU2-792. Elle est appauvrie en <sup>235</sup>U à 0,25 %. Une microscopie

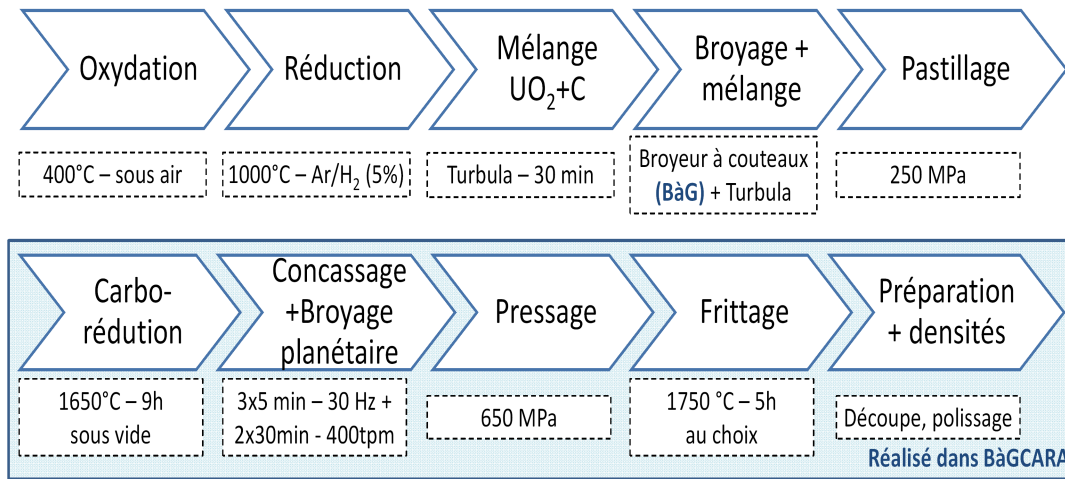


Figure 2.4 – Procédé d'élaboration final tel que réalisé dans l'enceinte BàGCARA. Quatre atmosphères de frittage peuvent être mises en œuvre : argon, argon hydrogéné à 5%, vide primaire et mélange de gaz  $H_2/CH_4$ .

d'une poudre TU2 (lot similaire à la poudre utilisée dans cette étude) obtenue par balayage électronique est présentée en Figure 2.5.

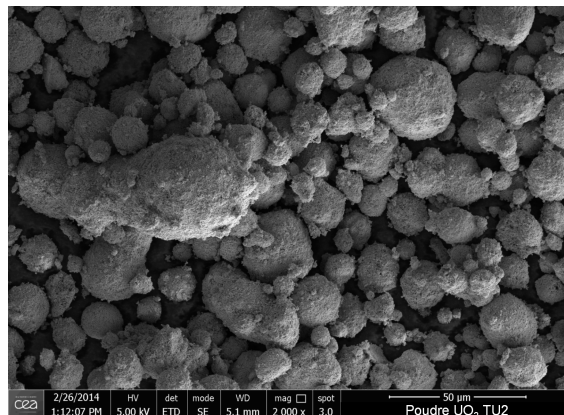


Figure 2.5 – Micrographie obtenue par microscopie à balayage électronique sur une poudre d' $UO_2$  de type TU2.

Le dossier de fabrication de la matière première rassemble les résultats de caractérisation de la poudre. Il s'agit d'une poudre atomisée (voie liquide), constituée d'agglomérats sphériques, dont la surface spécifique mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) a été évaluée à  $2,98 \pm 0,80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La granulométrie moyenne en volume, réalisée par diffusion laser dans l'eau avec dispersion par ultrasons, est de  $23,44 \text{ }\mu\text{m}$  avec une médiane de  $23,75 \text{ }\mu\text{m}$  et un écart type de  $11,1 \text{ }\mu\text{m}$ . La répartition de taille de particule est présentée en Figure 2.6. Les valeurs obtenues suivant la même technique sans application d'ultrasons sont similaires (respectivement  $26,60 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $25,90 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $12,7 \text{ }\mu\text{m}$ ). Les agglomérats ne semblent donc pas se disperser sous ultrasons, ils sont donc relativement solides. Une sollicitation mécanique importante sera donc nécessaire pour réduire la taille de ces agglomérats (voir partie 2.8).

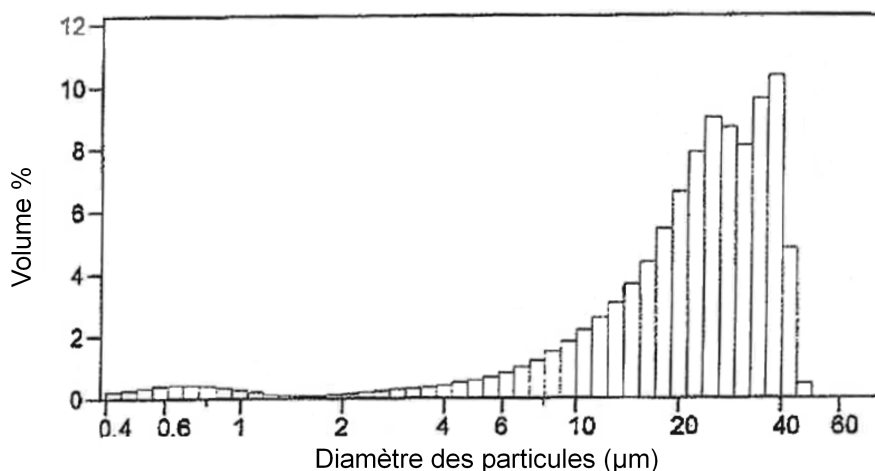


Figure 2.6 – Granulométrie de la poudre d' $\text{UO}_2$  déterminée dans l'eau après dispersion par ultrasons (dossier Areva).

### 2.4.2 La poudre de carbone

Le carbone utilisé est un graphite naturel broyé, dénommé graphite matriçable qui permet une mise en forme par pastillage. Ce carbone est fourni par la société Carbone Lorraine (aujourd'hui société Mersen). Une image de la poudre de carbone obtenue par MEB (Microscope Électronique à Balayage) est présentée en Figure 2.7. La poudre de graphite est placée dans une étuve, thermostatée à 150 °C avant utilisation pour le mélange avec la poudre d' $\text{UO}_2$ , afin qu'elle n'absorbe pas d'humidité. La quantité d'impuretés présentes dans la poudre représente moins de 0,05 %.

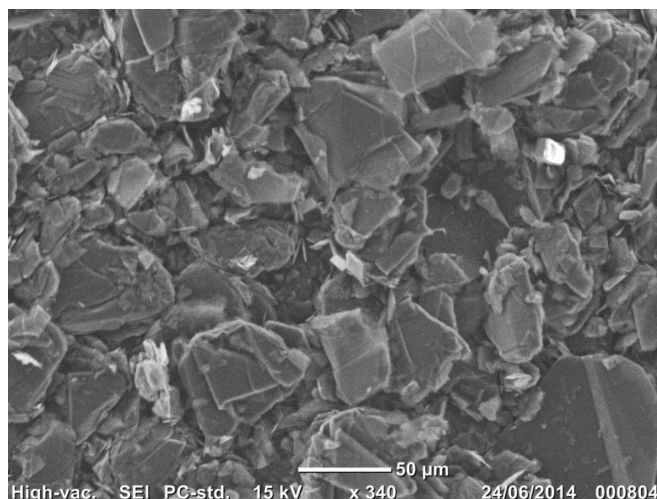


Figure 2.7 – Micrographie de la poudre de carbone matriçable obtenue par microscopie électronique à balayage.

Le  $D_{50}$  (diamètre médian) de cette poudre, obtenu par analyse granulométrique par diffraction laser (Cf. Figure 2.8), est d'environ 50 µm.

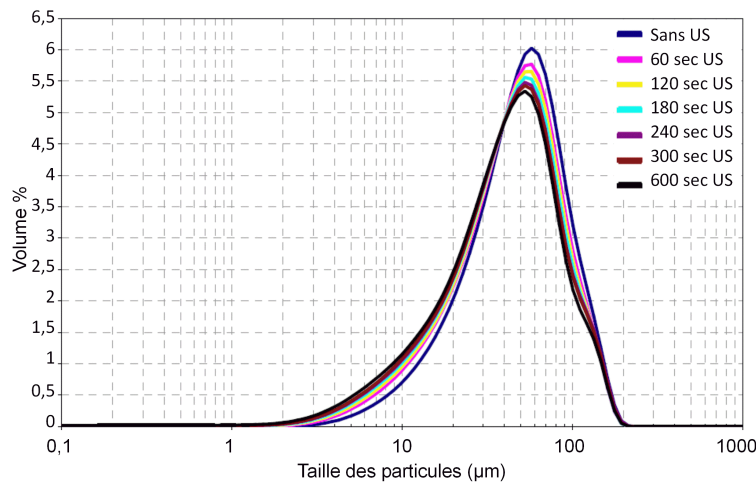
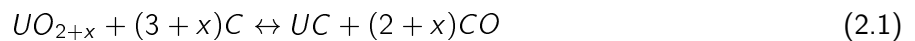


Figure 2.8 – Granulométrie de la poudre de graphite dans l'eau avec et sans ultrasons (US).

### 2.4.3 Maitrise de la stœchiométrie

Le dioxyde d'uranium évolue naturellement progressivement vers une sur-stœchiométrie s'il n'est pas stocké sous atmosphère inerte [McEachern et al., 1998], [Rousseau et al., 2006]. Il est primordial de connaître la stœchiométrie de la poudre d' $\text{UO}_2$  initiale afin d'ajuster la quantité de carbone nécessaire pour obtenir un monocarbure d'uranium avec un rapport C/U proche de 1 (voir section 1.4.1.4). En effet, il a été clairement démontré par divers auteurs, notamment [Biasetto et al., 2010], que lors du cycle de carboréduction, le retour de l'oxyde à la stœchiométrie consomme une partie du carbone présent dans le mélange. La réaction de carbothermie peut donc s'écrire selon la relation 2.1, et la quantité de carbone initiale doit donc être ajustée par rapport à la sur-stœchiométrie  $x$  initiale de la poudre d'oxyde utilisée.



En pratique, la prise en compte de la sur-stœchiométrie  $x$  lors de la pesée du mélange de poudres  $\text{UO}_2 + \text{C}$  est délicate. Un cycle thermique combiné d'oxydation totale puis de réduction est donc appliqué à la poudre d'oxyde d'uranium pour revenir à une forme stœchiométrique proche d' $\text{UO}_{2,0}$ . Ce cycle se compose d'une étape d'oxydation sous air à 400 °C puis d'une étape de réduction à 800 °C sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5 %vol.). Après traitement, un prélèvement de poudre est analysé en thermobalance selon un cycle d'oxydation afin de déterminer le rapport O/U : en analysant la perte de masse lors du traitement thermique, il est possible d'estimer la stœchiométrie initiale de la poudre d'oxyde. Ceci a été réalisé selon une méthode qualifiée au laboratoire (Cf. Annexe A).

## 2.5 Le mélange des poudres

Le mélange initial des poudres est effectué dans un mélangeur tridimensionnel de marque WAB, modèle Turbula, pendant 30 minutes avec un peigne de désagglomération sous air. Le dispositif est trop encombrant pour pouvoir être installé en boîte à gants. Le récipient dans lequel sont mélangées les poudres suit des mouvements de rotation, de translation et d'inversion. Les mélanges sont réalisés sous air en flacon étanche

(flacon en plastique fermé par un bouchon vissé et un joint). Un mélange simple conduit à une distribution monomodale de la taille des agglomérats autour de  $50\ \mu\text{m}$  (obtenue par granulométrie). Par rapport aux recommandations de Louwrier qui préconise une taille d'agglomérats inférieure à  $15\ \mu\text{m}$  [Louwrier et al., 1976] (Cf. chapitre 1.4.2.1), le mélange obtenu présente une taille d'amas trop importante. La synthèse par carboréduction avec ce mélange primaire présente donc un risque d'observer des hétérogénéités locales en composition [Louwrier et al., 1976].

Les recommandations de Louwrier *et al.* [Louwrier et al., 1976] concernent aussi la surface spécifique des poudres. Ce type de caractérisation (BET) a été impossible dans notre cas du fait qu'elle est réalisée sous air au CEA/DEC/LCU.

Après une seule étape de mélange, la granulométrie de la poudre est encore trop importante (voir partie précédente 2.4). C'est pourquoi, dans BÀGCARA, le mélange primaire obtenu a donc de surcroît été passé dans un broyeur à couteaux. Celui-ci est composé d'une cuve en inox avec une pale en fond de cuve en carbure de tungstène, tournant à 20000 tour par minute. Le modèle utilisé de la marque IKA modèle M20 est présenté en Figure 2.9. Le broyeur à couteaux permet en principe de casser les agglomérats d' $\text{UO}_2$  et les particules de carbone et de réaliser un mélange plus intime. Le temps de broyage est limité entre 30 et 60 secondes pour éviter une usure de la paroi en inox du bol, et donc une contamination du mélange.



Figure 2.9 – Broyeur à couteaux de la marque IKA, modèle M20 utilisé sur le mélange de poudre.

La Figure 2.10 montre que le mélange des poudres d' $\text{UO}_2$  et de carbone après passage dans le broyeur à couteaux semble plus intime. Le volume du broyeur à couteaux étant limité, il a parfois fallu y passer le mélange en plusieurs fois, si bien qu'un lot unique d'échantillons frittés peut provenir d'un mélange de poudres qui a été fractionné lors de cette étape. La poudre obtenue est ainsi à nouveau passée dans le mélangeur Turbula afin d'homogénéiser les différentes fractions de mélange, et aussi d'éviter les phénomènes de ségrégation par la masse. Il faut cependant noter que les étapes en mélangeur Turbula, très encombrant, sont réalisées sous air, seule l'étape de broyage ayant pu être réalisée en boîte à gants inertée sous argon.

Des analyses granulométriques par diffraction laser ont été faites sur les poudres après passage dans le mélangeur et le broyeur à couteaux. Les courbes sont comparées dans la Figure 2.11. Le passage dans le broyeur à couteaux crée une bi-modalité dans la distribution des particules. Cela suggère un meilleur empilement granulaire et donc une meilleure compacité du mélange. Par ailleurs, la granulométrie du mélange est bien réduite lors de cette étape, ce qui explique l'obtention d'un mélange plus intime conformément aux observations MEB (Cf. figure 2.10).



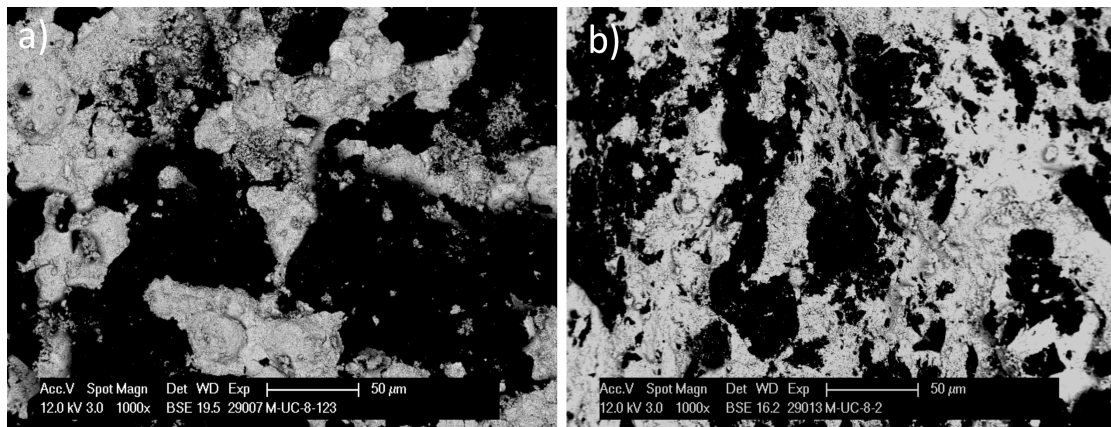


Figure 2.10 – Micrographies MEB pour deux échantillons de poudres compactées a) avant et b) après passage dans le broyeur à couteaux. Les zones noires correspondent au carbone et les zones claires à l' $\text{UO}_2$ .

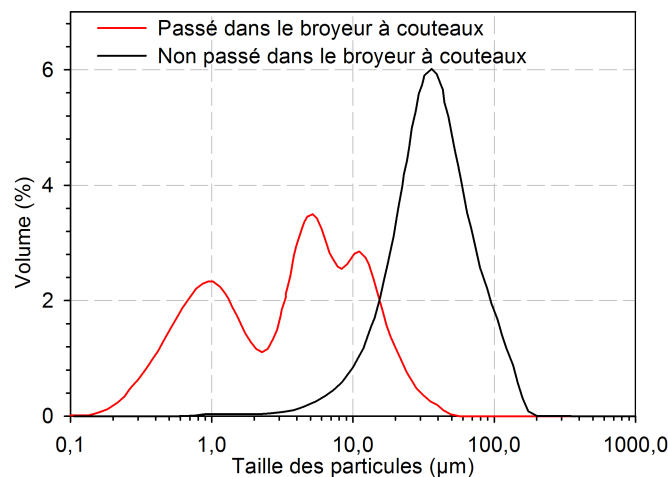


Figure 2.11 – Granulométrie du mélange initial de poudre " $\text{UO}_2$ +carbone" passé ou non dans le broyeur à couteaux.

## 2.6 Pastillage du mélange de poudres

Le pastillage des poudres est effectué sous air le plus rapidement possible après l'étape de mélange (voir section 2.5) pour limiter son oxydation. Le pastillage permet de diminuer la distance entre les grains : la réduction des distances de diffusion permet de favoriser la réaction carbothermique (voir partie suivante 2.7). En revanche, les compacts ne doivent pas être trop denses pour permettre l'évacuation du CO produit lors de la synthèse (voir relation 1.4.1.4). Un compromis doit donc être trouvé entre tenue mécanique, faible densité et bon contact entre les poudres.

Ainsi, la pression de compaction reste faible (250 Mpa), correspondant à une densité de pastilles crues de faible densité. Le pressage à sec du mélange de poudre a été réalisé sur une presse de laboratoire automatique uniaxiale, de marque SAE, dont la charge maximale est de 10 tonnes, avec une matrice de pressage de diamètre 10 mm. Les pastilles pressées sont conservées avant le traitement thermique en boîte à gants inertée en azote ou en argon (suivant le procédé qui a été utilisé : respectivement de référence

ou dans BàGCARA). Cette précaution a pour objectif d'éviter la prise d'humidité et donc une dérive de la stœchiométrie du dioxyde d'uranium par son oxydation.

## 2.7 Synthèse du carbure

### 2.7.1 Cycle thermique préliminaire

Les pastilles étant préparées sous air et stockées avant carbothermie, un premier cycle thermique est réalisé afin de ramener l'oxyde à la stœchiométrie 2,0, afin de s'assurer d'avoir un mélange ( $\text{UO}_{2,0} + \text{C}$ ) strictement stœchiométrique avant la synthèse du carbure. Pour cela, une réduction ( $800^\circ\text{C}$  pendant 1h) du mélange est réalisée sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  dans le même four en tungstène (voir annexe G) utilisé pour la carbothermie et le frittage.

La détermination du rapport C/U (ou O/U du dioxyde d'uranium) peut être réalisé en un cycle thermique combiné, les températures d'oxydation d' $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  et C en  $\text{CO}_2$  étant bien distinctes comme le montre la Figure 2.12. Le calcul des rapports est expliqué en annexe A.

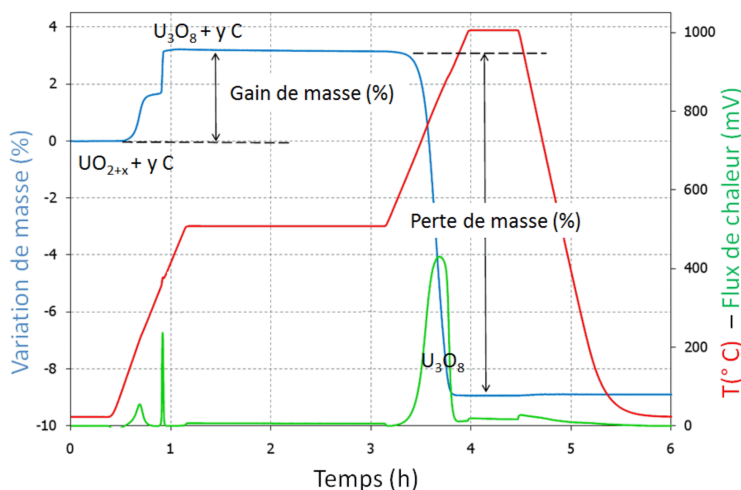


Figure 2.12 – Détermination des rapports C/U et O/U par analyse thermique dans le cas d'un mélange  $\text{UO}_{2+x} + \text{C}$  A.

### 2.7.2 Synthèse par carboréduction

La synthèse du carbure est réalisée par carboréduction selon la réaction décrite dans la section 1.4.1.4, équation 1.4. La réaction doit être complète et les critères utilisés pour le garantir sont discutés lors de la présentation des traitements thermiques de frittage (voir partie 2.10). Une expérience complémentaire en diffraction des rayons X à haute température a également été réalisée pour vérifier que la réaction est effectivement complète, en utilisant un mélange de poudres identique à celui utilisé pour la synthèse des échantillons (Cf. section 4.2.1.1).

Les synthèses par carbothermie ont toutes été réalisées sous un vide primaire de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar. Par rapport à un même cycle sous gaz neutre ou réducteur, ces conditions permettent de favoriser la

formation de carbure du point de vue thermodynamique et donc d'abaisser la température de carbothermie (Cf. section 1.4.1.4). Elles permettent de plus de faciliter le dégagement de CO. La carboréduction des poudres sous forme de comprimés est réalisée dans un four métallique en tungstène avec un creuset également en tungstène. Ce métal a été choisi car il ne réagit pas avec les échantillons (contrairement au Mo, voir partie 4.4.1) et possède un point de fusion suffisamment élevé ( $T_f \approx 3695 \text{ K}$  [Tietz and Vilson, 1965]). Le four est décrit en détails dans l'annexe G. Un exemple de pastilles obtenues après le traitement thermique est présenté en figure 2.13.

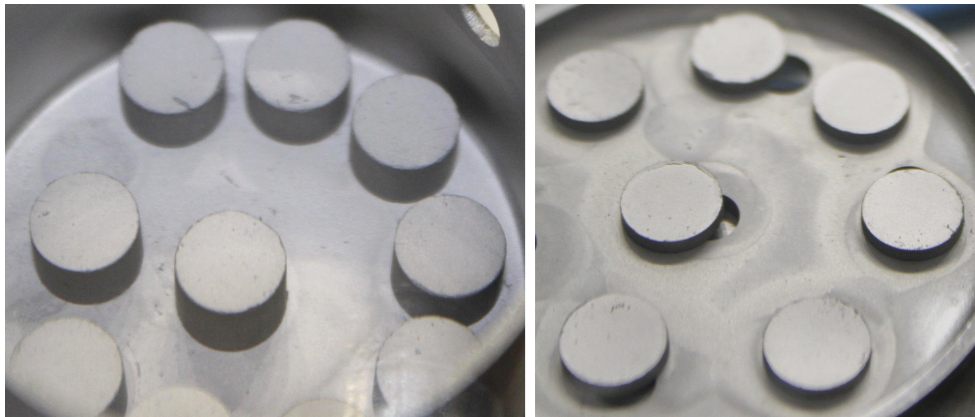


Figure 2.13 – Exemple de pastilles obtenues après carboréduction. Le diamètre des pastilles est d'environ 8 mm, leur hauteur varie entre 1 et 6,5 mm.

Le suivi de la réaction de synthèse est réalisé par l'enregistrement de la température et de la valeur du vide lors du traitement thermique. Une remontée de la pression correspond à un dégagement gazeux. Il est donc possible de déterminer, par analyse de l'enregistrement de la pression, la température de début de carbothermie associée à un dégagement important de CO. Par ailleurs, une analyse des effluents gazeux de la pompe à vide par chromatographie en phase gazeuse a permis de vérifier que le fort dégagement gazeux qui intervient à partir de  $1100^\circ\text{C}$  correspond bien au monoxyde de carbone produit par réaction carbothermique. Il faut cependant noter que l'amplitude de la remontée de pression dans le four dépend de la masse de poudre traitée (la capacité du système de pompage étant constante  $21 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) et de la vitesse de chauffe, c'est pourquoi le début de la réaction n'est donc pas toujours bien visible.

Dans le procédé de référence, les comprimés d'UC obtenus lors du cycle de carbothermie réalisé entre  $1600$  et  $1650^\circ\text{C}$  pendant un maximum de 5h passent sous air afin d'être transférés en boîte à gants sous azote (voir figure 2.1). Le four est greffé au système de boîte à gants inerté sous argon dans BâGCARA, si bien qu'il n'y a pas de passage sous air entre les étapes de carbothermie et de frittage. Dans BâGCARA, une étude en fonction des conditions de carbothermie (temps et température) a été réalisée en suivant l'évolution du vide lors du cycle thermique. Le temps de palier a varié de 1h à 9h pour des températures comprises entre  $1500$  et  $1650^\circ\text{C}$ . La programmation d'une température égale à  $1650^\circ\text{C}$  et un temps de palier de 9 h semble la plus adaptée. En effet, pour des températures ou temps de palier plus faibles (moins de  $1650^\circ\text{C}$  pendant 9h), la réaction est moins complète, *i.e.* qu'une chute importante de la pression est observée lorsque la température diminue en fin de palier (interprétation faite d'après la courbe de vide). Le cycle est représenté en Figure 2.14.



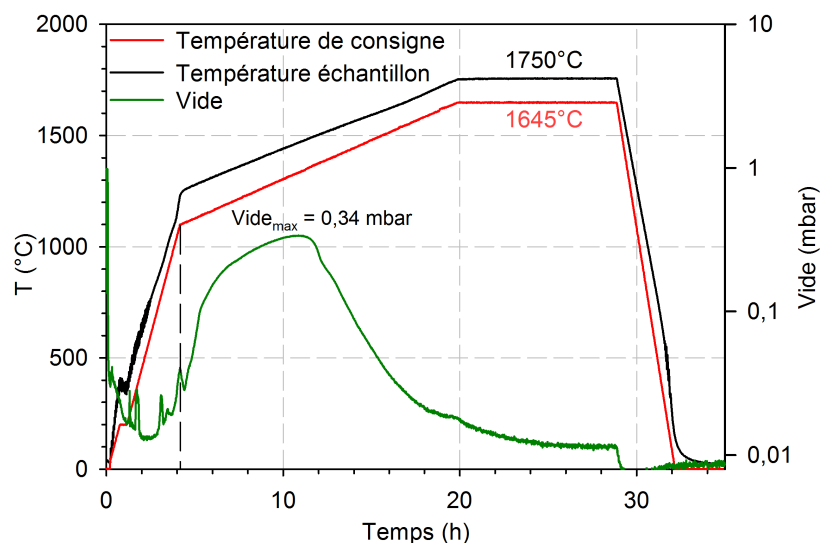


Figure 2.14 – Cycle thermique de carbothermie classiquement réalisé pour l'obtention de carbure d'uranium.

Une minimisation de la pression a été recherchée, notamment pour s'assurer de rester en deçà du seuil de l'alarme de sécurité, de  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar, qui coupe l'alimentation électrique de l'équipement lorsqu'il est atteint. La vitesse de chauffe a donc été réduite après 1100°C (température correspondant au début de la remontée de la pression) pour l'adapter à la capacité de pompage du four ( $19 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour un volume interne de four de 20 litres). Ainsi la rampe de montée en température suit deux pentes : une première à  $300^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  jusqu'à 1100°C et une seconde à  $70^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  jusqu'à la température de palier de 1650°C, pour le traitement d'environ 40 g de mélange.

Après la carbothermie, les pastilles obtenues ont une densité variable, comprise entre 50 et 65 % de la densité théorique. Des densités plus fortes ne sont pas souhaitables lors de cette étape car la densification (fermeture de la porosité ouverte) pourrait contrarier le dégagement de CO. Le résultat de la synthèse peut être apprécié par observation de la microstructure des matériaux après carboréduction (voir figure 2.15). Pour un simple mélange de poudre dans le procédé de référence (voir partie 2.2), la structure très ouverte est confirmée par les mesures de porosité (porosité fermée très faible, de l'ordre de 5 %). Par contre, un palier plus long (figure 2.15.a) combiné à un mélange plus intime des poudres (passage au broyeur à couteaux) conduit à une structure plus dense avec fermeture de la porosité. Dans ce cas, le matériau est donc plus difficile à broyer lors de l'étape de mise en forme des pastilles avant frittage (voir partie suivante 2.8).

## 2.8 Broyage et concassage des pastilles

### 2.8.1 Concassage

Un concassage à l'aide d'un broyeur oscillo-vibrant est utilisé dans un premier temps, en boîte à gants inertée sous azote. Le broyeur utilisé, de la marque Retsch, modèle MM200, est présenté en Figure 2.16. Les broyeurs à vibrations, entres autres, permettent d'obtenir des poudres plus fines plus rapidement par rapport à des broyeurs à boulets [Hausonne et al., 2005]. Cela est dû au plus grand nombre de collisions par unité de temps et de volume. Le matériel utilisé est un bol de broyage de 10 mL et une bille en carbure

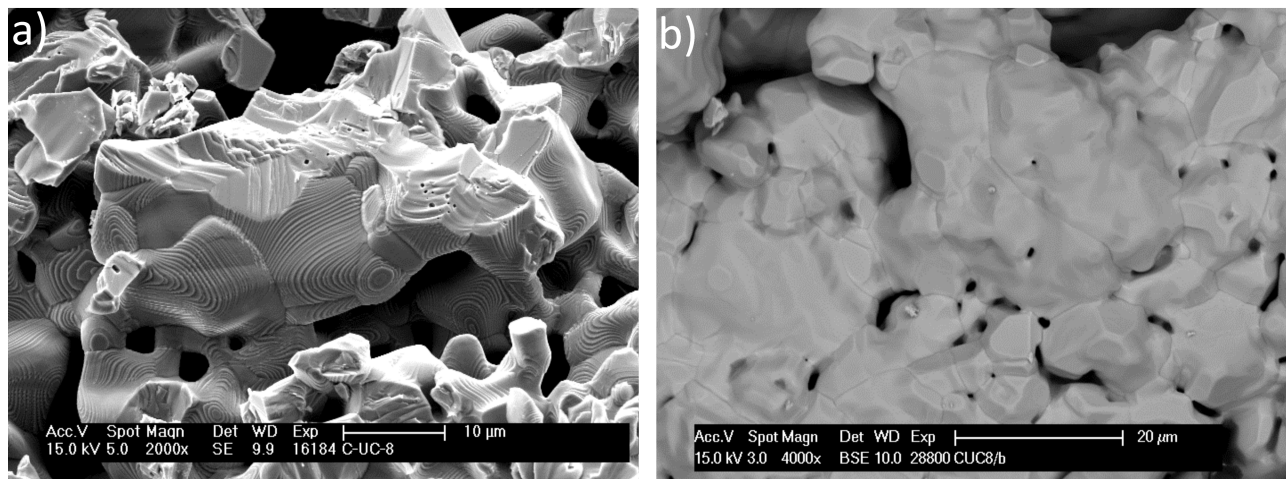


Figure 2.15 – Exemples de microstructures typiquement obtenues pour deux échantillons après carbothermie à 1650 °C pendant a) 5h à un grossissement de  $\times 2000$  et b) pendant 9h à un grossissement de  $\times 4000$ .

de tungstène de 9 mm de diamètre. Cette bille représente environ 4% du volume du bol.



Figure 2.16 – Broyeur oscillo-vibrant de marque Retsch, modèle MM200 ainsi que les bols et billes de broyage.

Le constructeur préconise des temps de concassage courts (de quelques minutes) [Retsch, 2012] qui permettent d'obtenir une bonne homogénéisation et un bon mélange. Dans le procédé, le temps de concassage a été fixé à 15 minutes (3 $\times$ 5 minutes) à une fréquence de 30 Hz (maximale) en s'appuyant sur des études antérieures réalisées au CEA/DEC/LCU [Garcia, 2010]. Il a en effet été montré, par analyse granulométrique, que le  $D_{50}$  diminue très peu entre 5, 10 et 15 minutes de concassage (autour de 1,5  $\mu\text{m}$ ). En revanche, le  $D_{90}$  (90% des particules ont une taille inférieure à  $D_{90}$ ) diminue de 6  $\mu\text{m}$  à 4  $\mu\text{m}$  pour 15 minutes. Le temps de concassage est découpé en trois sessions pour limiter l'agglomération de la poudre sur les parois du bol.

La littérature montre que l'introduction d'azote dans les échantillons de carbure a principalement lieu lors des étapes de concassage ou broyage des poudres (voir partie 1.4.2.3). C'est pourquoi cette étape a

ensuite été réalisée dans l'enceinte BÀGCARA inertée en argon.

Dans BÀGCARA, des essais en multipliant le nombre de billes et en gardant une proportion volumique de corps broyant constante ont été réalisés. Une comparaison entre deux échantillons concassés différemment, mais pressés et frittés dans les mêmes conditions, est présentée sur les micrographies en Figure 2.17. L'échantillon *a* été concassé dans un bol de 10 mL avec une seule bille de diamètre 9 mm soit 0,38 mL, tandis que pour l'échantillon *b*, 6 billes de 5mm de diamètre ont été utilisées, soit un volume de 0,39 mL. Aucune amélioration de la microstructure n'est visible. Les densités géométriques obtenues sont relativement proches : 12,035 pour l'échantillon *a* et 11,710 pour l'échantillon *b*. Le concassage avec une seule bille a donc été conservé dans un but de simplification et afin de limiter la perte de matière restant agglomérée à la surface des billes.

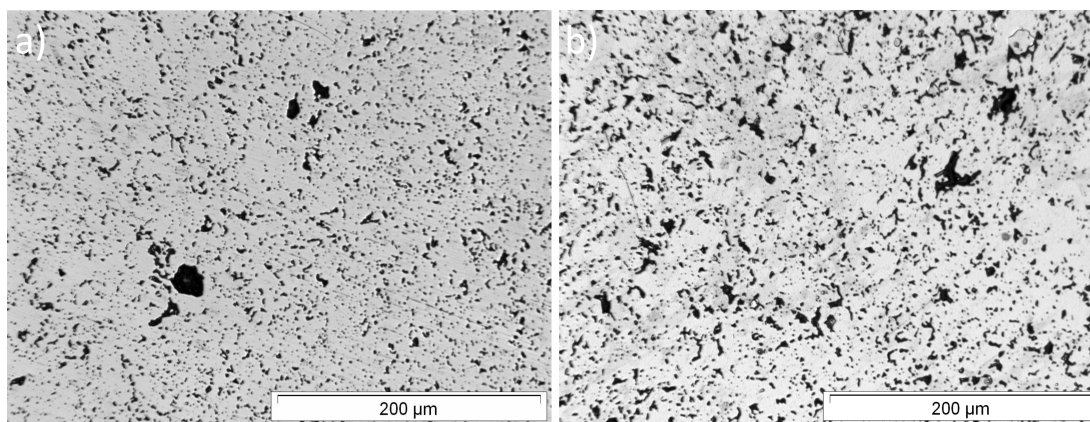


Figure 2.17 – Micrographies optiques de deux échantillons concassés avec a) une seule bille et b) plusieurs billes.

Afin de traiter des quantités de matière plus importantes, le concassage a été réalisé dans un plus grand bol de 25 mL, avec une seule bille de diamètre 20 mm, qui représente environ 21% du volume du bol. La quantité d'échantillon a été ajustée afin que le rapport des volumes de la bille et de la poudre soit le même quelque soit le volume du bol. Dans tous les cas, le volume occupé dans le bol par la bille et l'UC a représenté au moins 25% du volume du bol, en accord avec les préconisations du constructeur [Retsch, 2012] et ce afin que les billes ne détériorent pas les parois des bols.

D'autres essais ont été réalisés afin de se passer des étapes intermédiaires entre la carbothermie et le frittage (concassage et tamisage), afin notamment de limiter l'oxydation des échantillons. Pour cela, des essais de frittage sur des compacts re-pressés (*direct pressing*, [Richter et al., 1985]) ou pressés deux fois (double pressage : la pastille est pressée une première fois et re-pressée sans concassage préalable) après carbothermie ont été réalisés. Cependant, ces deux types de pressage ne donnent pas de bons résultats en terme de densité et d'homogénéité microstructurale (Cf. Figure 2.18). En effet, les microscopies optiques sur les frittés montrent des surfaces hétérogènes et les valeurs de densités géométriques restent comprises entre 67 et 83 % $d_{th}$ .

Pour autant, un simple concassage suivi d'un ou plusieurs pressages ne conduisent pas à des résultats suffisants pour atteindre une bonne densification d'échantillon fritté : celles-ci demeurent toujours inférieures à 83 % $d_{th}$ . Cela est attribué à une faible surface spécifique des poudres, bien que celle-ci n'ait pu être

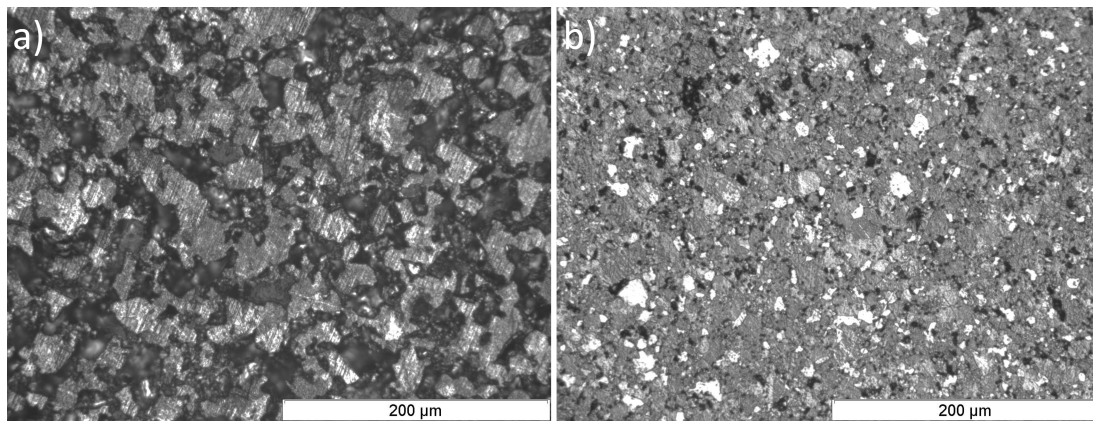


Figure 2.18 – Microscopies optiques après frittage d'échantillons obtenus par a) direct pressing (densité géométrie de 11,297) et b) double pressage (densité géométrie de 9,163).

mesurée. Néanmoins, une étape supplémentaire de broyage planétaire a été ajoutée lors de la mise en place de BÀGCARA (voir partie 2.8.3) pour tenter d'améliorer la densité des frittés. Les compacts après carbothermie sont alors concassés, broyés puis pressés pour une meilleure densification au frittage.

### 2.8.2 Ajouts d'additifs de frittage, étape de pressage

Une solution autre envisagée pour améliorer la densité finale des carbures d'uranium est de recourir à l'ajout de dopants. L'ajout le plus efficace d'après la littérature (Cf. section 1.4.3) est le nickel. En effet, un ajout entre 0,1 et 0,5 % massiques de nickel apporte une phase liquide et dope les mécanismes de diffusion. Un ajout de 0,5 % massique de nickel a été testé. Les échantillons obtenus présentent une bonne densification malgré une porosité intragranulaire importante. Les analyses DRX réalisées au CEA/DEC/LCU ne montrent pas la présence de secondes phases. La taille des grains est environ 5 fois supérieure à celle des échantillons élaborés dans des conditions similaires sans ajout de frittage (Cf. figure 2.19). Cependant, la taille des grains obtenus sans additif est déjà satisfaisante (entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ ). C'est pourquoi, bien que très efficaces, les ajouts de frittage ne seront pas poursuivis car l'objectif reste d'obtenir des monocarbures contenant le moins possible d'impuretés.

### 2.8.3 Broyage dans BÀGCARA

Une étape de broyage après concassage a été ajoutée afin d'améliorer la compacité des pastilles pressées avant frittage et d'améliorer le contact entre les grains et donc les processus de densification. Le broyeur planétaire est de la marque Fritsch, modèle Pulverisette 6 (bol de broyage de 80 ml avec 241 g de billes de 5 mm de diamètre en WC). Les parois du bol ainsi que les billes de broyage sont en carbure de tungstène. La quantité de billes a été ajustée en fonction des recommandations du constructeur [Fritsch, 2000] et en fonction des volumes de la cellule et de la poudre, de la même manière que pour l'étape de concassage précédente (voir partie 2.8.1). Ce broyeur planétaire étant trop encombrant pour être placé en boîte à gants, le bol est d'abord rempli dans l'enceinte confinée de BÀGCARA. Le bol étanche (joint plat en téflon) est ensuite fermé et enveloppé dans un sac en vinyle soudé. C'est cet ensemble qui est sorti de BÀGCARA et

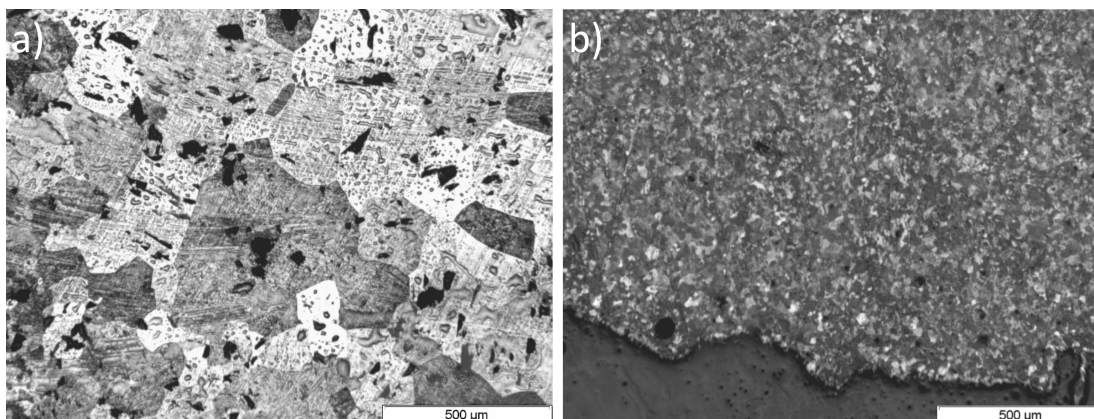


Figure 2.19 – Comparaison de la taille des grains avec des microscopies optiques de deux échantillons de carbure d'uranium (a) avec un ajout de 0,5 %wt. de nickel et (b) sans ajout de nickel à un même grossissement.

fixé au sein du broyeur. La comparaison de deux échantillons, l'un seulement concassé et l'autre concassé puis broyé avec le planétaire a été effectuée. Les caractéristiques de préparation de ces deux échantillons sont présentées dans le tableau 2.1.

	Echantillon a	Echantillon b
Concassage	$3 \times 5$ min 30 Hz 1 bille de 9 mm	
Tamissage	100 $\mu$ m	
Broyage planétaire	X	$30 \times 2$ min 400 tour par min 241 g de billes de 5 mm
Frittage	1750 °C 5 h de palier Ar	
Densité	11,897 % $d_{th}$	12,824 % $d_{th}$

Tableau 2.1 – Conditions de concassage, tamissage, broyage et frittage des échantillons a et b présentés en Figure 2.20.

Des micrographies de la surface de ces échantillons sont présentées en Figure 2.20. L'étape de broyage planétaire ne semble pas avoir d'impact sur la bonne homogénéité des échantillons. En revanche, l'échantillon broyé présente une meilleure densité. La densité pour les échantillons concassés et broyés est au minimum de 90 %  $d_{th}$  au lieu de 70 %  $d_{th}$  pour des échantillons seulement concassés. Une amélioration de la microstructure et de la densité finale est donc constatée lorsqu'un broyage est ajouté au concassage.

L'équipement de mesure de la granulométrie disponible au CEA/DEC/LCU se trouve sous air (donc sans contrôle de l'atmosphère) et le solvant utilisé pour l'analyse est de l'alcool absolu contenant moins d'un

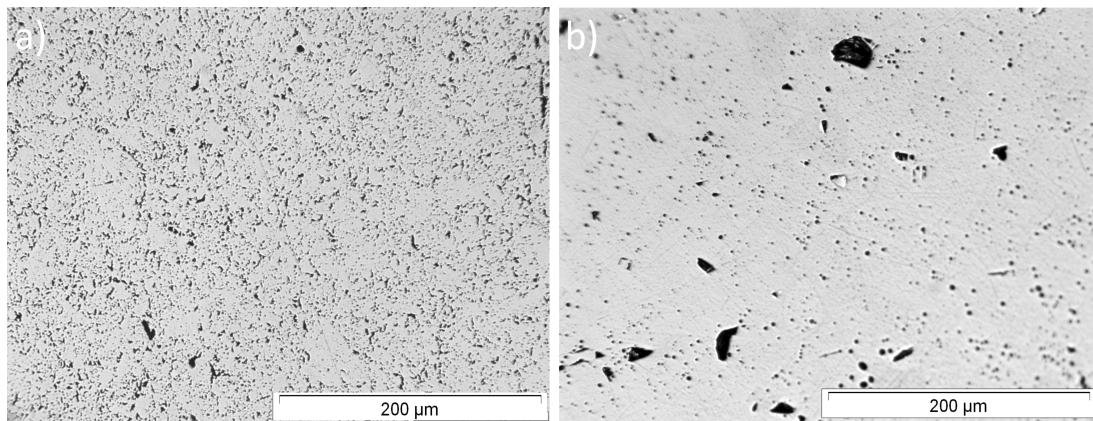


Figure 2.20 – Micrographies optiques d'un échantillon a) seulement concassé ayant une densité de 11,897 et b) d'un échantillon concassé puis broyé dans le planétaire avec une densité de 12,824.

pourcent d'eau lors de l'achat. Or celui-ci n'est pas conservé sous atmosphère contrôlée, il est donc très probable que cette teneur ait augmenté. Lorsque la poudre de carbure a été mise en contact avec l'alcool, celle-ci s'est enflammée (risque de pyrophoricité, voir section 1.4.2.3). Les résultats obtenus ne sont donc pas représentatifs de la poudre obtenue après les étapes de broyage mais plus probablement d'une poudre oxydée. La granulométrie de la poudre de carbure broyée dans le planétaire n'a donc pas pu être vérifiée.

## 2.9 Tamisage et pressage

Une fois la poudre concassée et/ou broyée elle est tamisée dans BâGCARA à 100  $\mu\text{m}$ , sous azote ou sous argon suivant le procédé (dé référence ou dans BâGACARA). Le rebut, qui peut provenir d'une agglomération sur les parois du bol lors de l'étape de concassage est rapidement re-concassé (30 secondes) puis re-tamisé à 100  $\mu\text{m}$ . Le second rebut n'est pas concassé à nouveau pour éviter les risques de contaminations (pollutions) de la poudre dû à un éventuel endommagement des parois de la cellule. Les masses à broyer étant faibles, un risque d'endommagement des bols serait alors possible.

La poudre tamisée est ensuite pressée en boîte à gants inertée (azote ou argon) avec une presse manuelle uniaxiale fourni par Labo Co. avec une charge maximale de 25 tonnes, dans une matrice en carbure de tungstène, de diamètre 10 mm. La pression de pastillage est de 650 MPa pour avoir une forte densité. La densité des pastilles pressées est de l'ordre de 65 %  $d_{th}$ .

## 2.10 Frittage

### 2.10.1 Conditions de frittage

Les résultats obtenus par la technique d'analyse par réaction nucléaire (Cf. chapitre 4.3.2.1) révèlent que l'atmosphère de frittage peut impacter les teneurs en oxygène dans les échantillons de carbures. Ainsi plusieurs atmosphères de frittage ont été utilisées afin de limiter l'oxydation des échantillons : sous vide primaire, sous argon, sous argon hydrogéné à 5% ou encore avec un mélange  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  sous flux d'argon. Un

essai de contrôle de la pression de carbone a été testé dans l'optique de mieux maîtriser la stœchiométrie du carbure obtenu.

L'étude du frittage a été limitée de par le faible nombre d'équipements disponibles pour réaliser ces investigations. Par exemple, il n'a pas été possible de faire entrer un dilatomètre en boîte à gants pour suivre l'évolution du retrait au cours des traitements thermiques. De même, l'utilisation d'un dilatomètre sous air est proscrit. Le four de frittage est identique à celui utilisé pour la carbothermie (Cf. annexe G). Lors de cette étude, les pastilles ont été frittées à des températures allant de 1850 à 1940°C. Ces valeurs de température sont avant tout une limitation technologique, le four étant poussé dans ce cadre au maximum de ses capacités. Le temps de palier a été programmé à 5 heures. Un palier d'une heure a également été programmé dans le but de terminer la réaction de formation de carbure (dans le cas où elle ne serait pas complète après le cycle de carbothermie) avant la fermeture de la porosité et donc la densification des échantillons.

Le tableau 2.2 regroupe l'ensemble des conditions de frittage ayant été testées lors des fabrications. Seuls les frittages sous vide et sous argon ont été mis en œuvre du procédé de référence (voir partie 2.2).

Nom	Atmosphère	Temps de palier (h)	Réalisé pour le procédé
Frittage I	Vide primaire	5	Référence et BÀGCARA
Frittage II	Ar	5	Référence et BÀGCARA
Frittage III	Ar/H <sub>2</sub> (95/5 %)	5	BÀGCARA
Frittage IV	Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1	BÀGCARA

Tableau 2.2 – Dénomination et conditions des quatre frittages réalisés pour l'optimisation des fabrications.

Le suivi au spectromètre de masse des quantités de gaz relâché lors de cette étape n'a été possible que lorsque l'installation BÀGCARA a été mise en place (voir partie 2.3). Un spectromètre de masse de marque INFICON, de type transpector 2 CPM a été couplé à la sortie de gaz du four. La tête de prélèvement n'est pas adaptée à des atmosphères sous vide, si bien que les mesures n'ont pas été possibles lors des frittages réalisés sous vide primaire (frittage I) mais seulement lorsque le four est à pression atmosphérique.

### 2.10.2 Frittage I : sous vide primaire

Lors d'un traitement thermique sous vide, la nature de l'atmosphère gazeuse résiduelle n'est pas maîtrisée. Celle-ci va dépendre des éventuels dépôts dans le four provenant des traitements thermiques antérieurs ou bien de composés présents dans les échantillons (impuretés, présence de matière organique lors de l'élaboration, ...). L'analyse de cette atmosphère de frittage n'a pas été possible avec le spectromètre de masse disponible, en revanche, la valeur du vide a été enregistrée.

L'intérêt d'étudier le frittage sous vide est d'observer la possibilité d'une poursuite de la réaction de réduction (en supposant qu'il reste encore du carbone disponible) sur des poudres qui ont pu s'oxyder lors du broyage, par dégagement de CO et observation de la remontée du vide. Un cycle thermique à blanc a été réalisé (c'est à dire sans échantillon) pour voir s'il existe une contribution du four lors du frittage sous vide primaire. Il a effectivement été constaté une remontée du vide, probablement liée aux impuretés présentes dans le four à haute température. Le cycle réalisé sans échantillon est présenté en Figure 2.21.



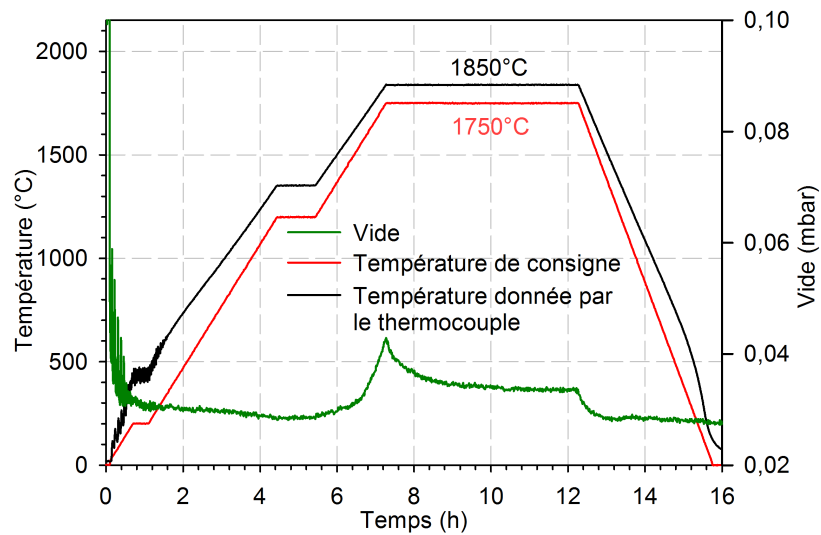


Figure 2.21 – Contribution du four lors du cycle de frittage sous vide primaire.

Le cycle réalisé sur un lot d'échantillons de carbure, avant et après soustraction de la courbe de pression acquise lors du chauffage du four seul, est présenté en Figure 2.22. Une légère augmentation de la pression est visible dès 1100°C lorsque des échantillons sont frittés. Mais cette augmentation de pression suit exactement les dégagements gazeux du four seul pendant le palier à haute température : il y a tout d'abord un pic suivi d'un plateau. Cette similitude peut donc simplement être due au fait que le dégazage du four à haute température n'est pas tout à fait reproductible. La différence constatée n'est ainsi pas nécessairement causée par une reprise de la réaction de carbothermie des pastilles, d'autant plus qu'elle reste relativement faible (de l'ordre de 0,01 mbar au maximum contre plusieurs dixièmes de mbar lors de la carbothermie, voir figure 2.14). Il n'y a donc *a priori* pas de reprise importante de la réaction carbothermique lors du frittage.

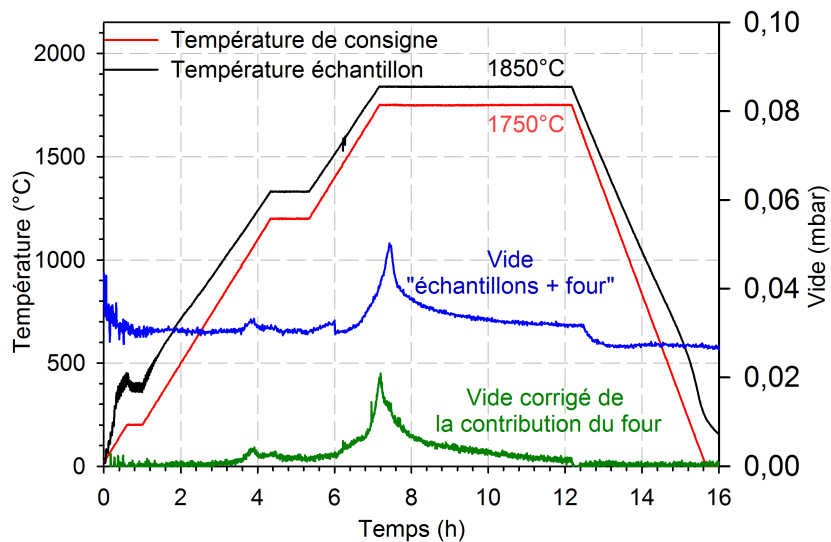


Figure 2.22 – Cycle de frittage réalisé sous vide primaire corrigé de la contribution du four.



### 2.10.3 Frittage II : sous argon ultra pur

Le frittage II est réalisé sous atmosphère d'argon ultra pur. La fiche technique du gaz est présentée en annexe F. Le potentiel oxygène est dans ce cas lié aux impuretés présentes dans le four, à celles présentes dans le gaz (teneurs résiduelles) et à celles éventuellement présentes dans les échantillons. L'atmosphère a pu être suivie par spectrométrie de masse. Le cycle réalisé sous argon avec le suivi des gaz relâchés est présenté en Figure 2.23.

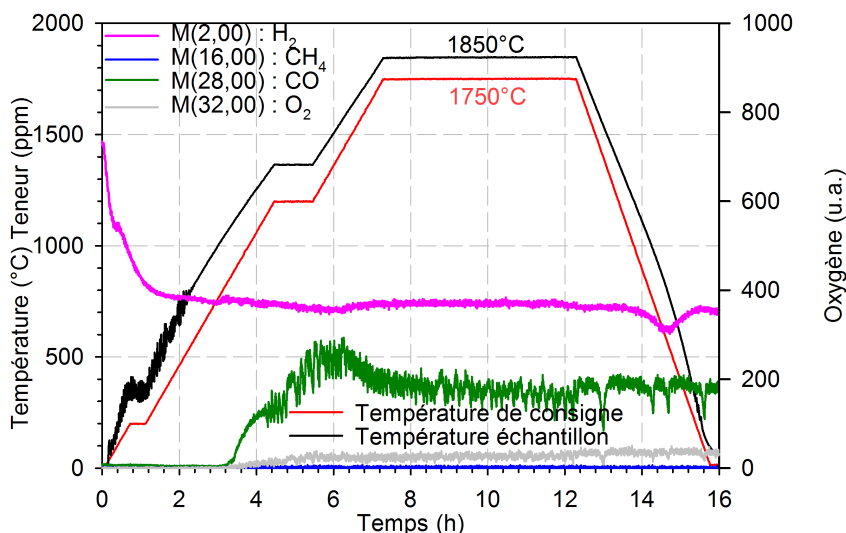


Figure 2.23 – Cycle de frittage réalisé sous argon avec superposition du suivi analytique des gaz par spectromètre de masse.

La teneur en méthane reste constante pendant le cycle et est considérée comme à l'état de traces dans l'argon. Lors de la montée en température, les teneurs en hydrogène, en argon et en vapeur d'eau diminuent car il y a production de monoxyde de carbone (visible dès 800 °C environ) et s'accompagne d'une légère augmentation de la teneur en oxygène. La présence d'un dégagement de CO laisse supposer qu'une légère reprise de la carbothermie s'effectue. Cependant, les valeurs mesurées sont très faibles (moins de 200 ppm volumique). Les autres contributions (notamment l'oxygène) peuvent être liées à une élimination des teneurs résiduelles présentes dans les échantillons, dans le gaz de balayage ou dans le four. Les remontées de pression associées sont dans tous les cas très faibles.

### 2.10.4 Frittage III : sous argon hydrogéné à 5%

Le frittage sous argon hydrogéné à 5 % est un traitement thermique très réducteur. Cette atmosphère est supposée limiter la pression partielle en oxygène. Une atmosphère réductrice permet d'envisager une élimination de l'oxygène ayant pu être absorbé lors des étapes de fabrication précédentes. Cependant, une réaction de consommation du carbone avec relâchement de méthane selon la réaction 2.2 ci-dessous est également possible. Cela se traduirait alors par un appauvrissement en carbone en surface. Le carbure ne serait dans ce cas pas à l'équilibre avec l'atmosphère de frittage.



Le cycle de frittage réalisé est présenté en Figure 2.24. Le suivi du relâchement des gaz a été réalisé avec un spectromètre de masse. Selon l'analyse, les gaz argon et hydrogène sont bien majoritaires. Cependant, il est important de noter que le dosage du mélange ne donne pas une teneur en hydrogène égale à 5% mais plutôt de 6,5%. Le monoxyde de carbone apparaît à deux températures : dès 1000 °C environ puis vers 1200 °C environ. Ces deux émissions sont très probablement liées à la présence du palier en température à 1100 °C pendant 1 heure : sans ce palier, l'augmentation de la quantité de CO serait probablement continue jusqu'à une valeur de 600 ppm, comme l'illustre la courbe en pointillés verts. Une légère diminution de la vapeur d'eau a également été constatée. Cependant, aucune formation de méthane n'est observée lors de la montée en température. Cela laisse donc penser que la réaction de carbothermie se termine pendant le frittage mais qu'il n'y a pas consommation notable du carbone à la surface (pas de formation de  $CH_4$ ) et donc pas d'incidence sur la stœchiométrie.

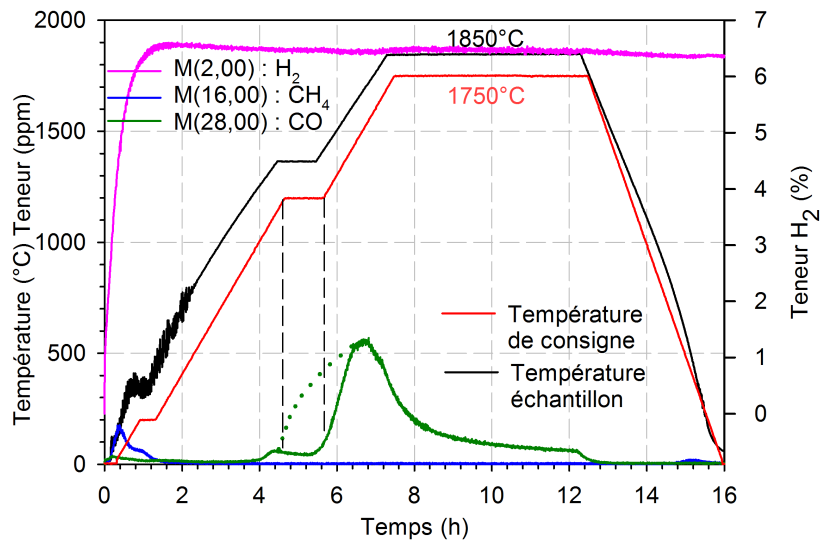


Figure 2.24 – Cycle de frittage réalisé sous argon hydrogéné (5%) avec superposition du suivi par spectromètre de masse des gaz rejetés.

### 2.10.5 Frittage IV : sous mélange hydrogène-méthane

Le dernier type de frittage a été réalisé avec l'objectif d'imposer à l'équilibre un potentiel de carbone et d'oxygène permettant de mieux maîtriser la stœchiométrie des échantillons. En se basant sur une étude d'Anthonysamy (cf. section 1.4.3), [Anthonysamy et al., 1995], le contrôle de la pression de carbone a été réalisé par mélange de gaz en utilisant le couple  $CH_4/H_2$ . Les gaz vecteurs mélangés sont de l'argon hydrogéné à 5 % et de l'argon méthané à 5 % (en volume). La pression totale est de 1 bar.

Dans ces conditions, des calculs thermodynamiques effectués avec le logiciel Thermocalc® ont été lancés afin de déterminer les rapports de pressions favorables  $p_{H_2}/p_{CH_4}$  permettant d'obtenir  $UC_{1,0}$ . Le calcul de ces rapports de pression est détaillé en annexe D et les valeurs pour des températures comprises entre 1420 et 1870 °C sont reportés dans le Tableau 2.3.

Température (K)	Température (°C)	$p_{H_2}/p_{CH_4}$
1693	1420	27
1753	1480	27
1813	1540	26
1873	1600	26
1943	1670	25
2023	1750	25
2083	1810	25
2143	1870	24

Tableau 2.3 – Évolution des rapports de pression d' $H_2$  et  $CH_4$  entre 1420 et 1870 °C.

Deux débitmètres ont été installés afin d'avoir une large gamme de rapport  $p_{H_2}/p_{CH_4}$  et de couvrir les rapports conduisant *a priori* à la formation d' $UC_{1,0}$ . Ces débitmètres ont donc des gammes de fonctionnement différentes, si bien que le maximum de débit de renouvellement du four est de  $50 \text{ L.h}^{-1}$ , que le débit maximum en  $Ar/H_2$  est de  $150 \text{ L.h}^{-1}$  et celui de l' $Ar/CH_4$  est de  $10 \text{ L.h}^{-1}$ . Un seul cycle de frittage de ce type a pu être réalisé. Pour une température de 1870 °C, le rapport des pressions  $p_{H_2}/p_{CH_4}$  est de 24 (Cf. Tableau 2.3). Le suivi des gaz relâchés a été réalisé avec un spectromètre de masse. Le cycle réalisé est présenté en Figure 2.25 avec la superposition du suivi de l'ensemble des gaz (échelle logarithmique).

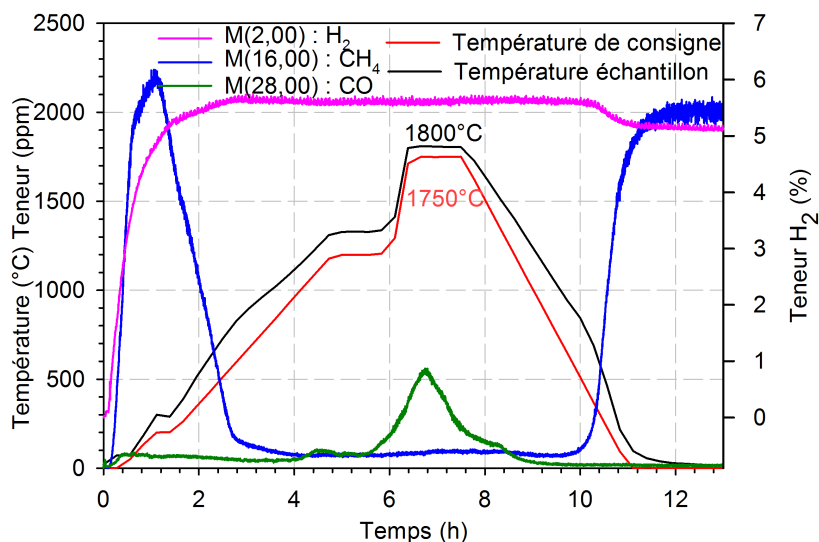


Figure 2.25 – Cycle de frittage réalisé sous mélange argon-méthane-hydrogène avec superposition du suivi par spectromètre de masse des gaz émis.

Une diminution de la teneur en  $CH_4$  pour des températures de l'ordre de 200 °C est observée. Celui-ci pourrait se mettre en équilibre avec les éléments en tungstène présents dans le four (écrans et résistances). Un essai à vide du four (Cf. Figure 2.26), avec cette atmosphère, montre que le méthane commence à être consommé pour une température supérieure à 500 °C. La quantité de  $CH_4$  ayant réagi pour ce test à vide est inférieure à 100 ppm. Ce résultat est interprété par la réaction de carburation des éléments du four suivant

la relation 2.3.



Un autre calcul thermodynamique a été effectué afin de confirmer cette hypothèse, à savoir la carburation du four suivant la réaction 2.3. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.4. Entre 400 et 500 K, le  $\Delta G^\circ$  (enthalpie libre standard de réaction) devient négatif, ce qui signifie qu'il y a un déplacement de l'équilibre vers la formation de WC. La température exacte de transition est de 448 K, soit environ 175 °C. L'idée d'imposer un potentiel carbone s'avère donc utopique avec un équipement entièrement en tungstène. En revanche, une décarburation du four lors d'autres frittages (sous une atmosphère différente) est possible. C'est pourquoi un dégazage du four serait prudent avant tout autre frittage dans le four.

Température (K)	Température (°C)	$\Delta G^\circ$	Température (K)	Température (°C)	$\Delta G^\circ$
300	27	12164,3	1300	1027	-87178,6
400	127	4167,8	1400	1127	-97917,5
500	227	-4671,7	1500	1227	-108654,9
600	327	-14119,6	1600	1327	-119379,7
700	427	-23999,8	1700	1427	-130083,7
800	527	-34184,6	1800	1527	-140759,9
900	627	-44581,2	1900	1627	-148133
1000	727	-55122,1	2000	1727	-153176,2
1100	827	-65758	2100	1827	-157914
1200	927	-76452,3	2200	1927	-162363,1

Tableau 2.4 – Évolution du  $\Delta G^\circ$  de la réaction  $CH_4 + W \rightarrow WC + 2H_2$  en fonction de la température entre 27 et 1927 °C.

D'autre part, une formation de monoxyde de carbone est toujours observée qui laisse donc supposer que la réaction de formation de carbure continue lors du frittage. Un essai à blanc, sans échantillon de carbure dans le four, présenté en Figure 2.26, donne des tendances d'évolution de pression similaires à ce qui est observé en frittage pour l'hydrogène et le méthane. Le four absorbe probablement du monoxyde de carbone lors de l'étape de carbothermie, qui est dégagé au cours du frittage. Il est donc difficile d'attribuer l'origine du monoxyde de carbone détecté à la poursuite de la réaction carbothermique.

## 2.11 Préparation des échantillons

Les étapes de préparation sont la découpe, l'enrobage dans une résine Epoxy® et le polissage des échantillons pour les différentes caractérisations. Toute la préparation des échantillons a, dans un premier temps, été réalisée sous air (procédé de référence, voir partie 2.2). Pour une meilleure maîtrise du procédé, toutes les étapes ont ensuite été réalisées dans BâGCARA en atmosphère inertée en argon avec un suivi des teneurs en oxygène et en humidité (voir partie 2.3). Dans ces conditions, le développement d'un protocole de polissage particulier pour éviter l'oxydation des échantillons a été nécessaire. C'est pourquoi le polissage

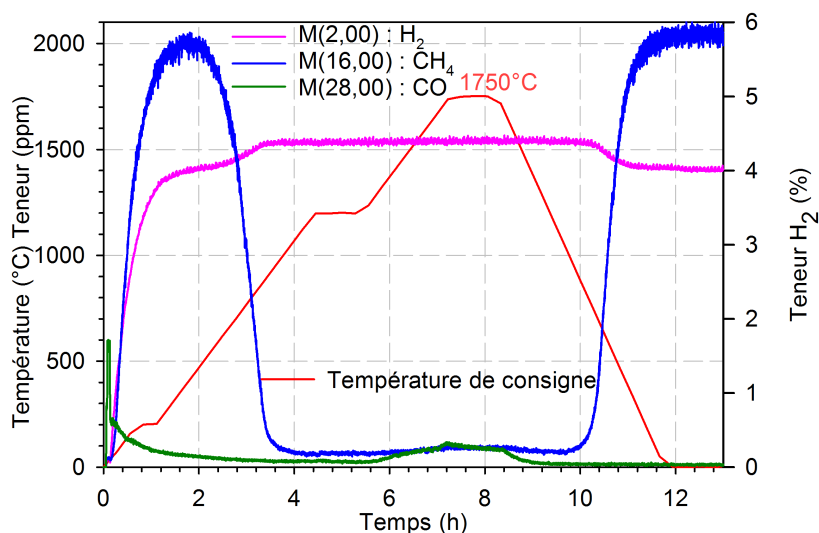


Figure 2.26 – Essai à blanc (sans échantillon) suivi par spectromètre de masse pour un cycle thermique réalisé sous mélange de gaz argon-méthane-hydrogène.

est réalisé avec de l'huile de paraffine comme lubrifiant (l'eau étant évitée pour éviter l'hydrolyse des échantillons). Les différentes étapes du protocole de polissage sont présentées en annexe B.

## 2.12 Stockage des échantillons

La corrosion des échantillons de carbure d'uranium peut intervenir au cours de leur stockage. Un changement de l'aspect de la surface des échantillons est parfois observé (voir Figure 2.27), depuis le gris métallique brillant jusqu'au gris foncé mat, attribué à leur oxydation [Fiquet et al., 2012].

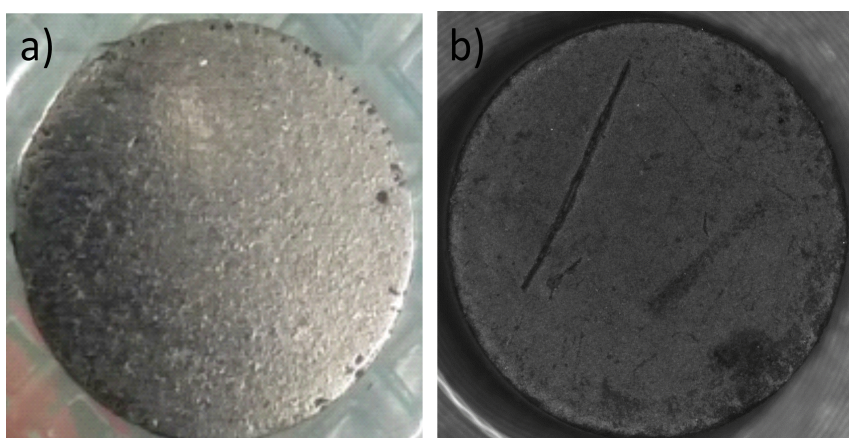


Figure 2.27 – Photographies d'un échantillon de carbure a) juste après polissage et b) s'étant oxydé pendant le stockage. Le diamètre des échantillons est d'environ 8,6 mm.

Dans d'autres cas, des phénomènes de corrosion fissurante aux joints de grain sont visibles, comme l'illustre la figure 2.28. Les deux micrographies ont été prises à 6 jours d'intervalle sur le même échantillon. L'échantillon est passé quelques heures sous air qui correspond au temps nécessaire pour réaliser

la microscopie. Il a ensuite été conservé dans l'enceinte de boîte à gants entre les deux observations. Ils peuvent conduire à la ruine des échantillons qui se retrouvent sous forme de poudre. Une corrosion rapide et systématique a été observée sur les échantillons mis au contact d'eau ou de vapeur d'eau (à température ambiante). C'est également le cas lors de l'utilisation d'alcool absolu, qui est connu pour se charger en humidité sous air lorsque l'atmosphère de stockage n'est pas contrôlée. Ces phénomènes sont probablement liés à l'oxydation des échantillons, et ont considérablement compliqué le stockage des échantillons.

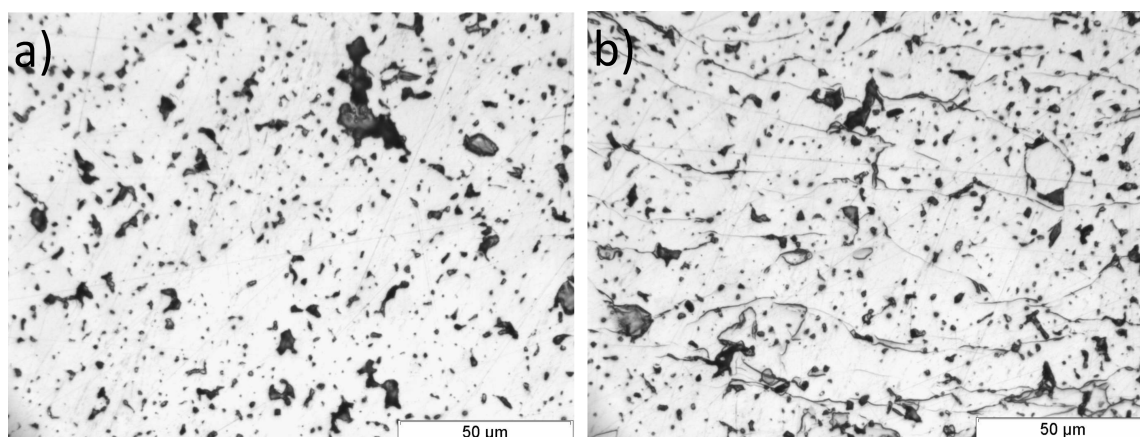


Figure 2.28 – Deux micrographies d'un même échantillon a) juste après polissage et b) 6 jours plus tard présentant une fissuration importante.

Malgré les améliorations apportées par la mise en place de BâGCARA (voir partie 2.3), les difficultés de conservation des échantillons n'ont pas pu être totalement résolues. Lorsque les échantillons ont été en contact avec l'air, ils se détériorent rapidement, même lorsqu'ils sont ensuite conservés en boîte à gants sous atmosphère inertée. Une corrosion fissurante s'ensuit souvent, les fractures se propageant le long des joints de grains qui finissent par se déchausser. Ce phénomène est présenté en Figure 2.29. Le fait que les fissures interviennent aux joints de grains provient probablement du fait que l'oxydation est différente d'un grain à l'autre. La substitution du carbone par des atomes d'oxygène pourrait ainsi être plus ou moins prononcée en fonction de l'orientation cristallographique des grains.

Pour éviter cette corrosion, l'amélioration du procédé a conduit à supprimer tous les produits contenant des traces d'eau ou d'oxygène. Les polissages ont donc été réalisés avec de l'huile de paraffine comme lubrifiant, de formule chimique  $C_nH_{2n+2}$  (hydrocarbures saturés et donc résistants à l'oxydation, avec  $8 < n < 19$  pour les paraffines liquides). Le limonène, de formule  $C_{10}H_{16}$ , est un hydrocarbure utilisé comme solvant (nettoyage de la surface des échantillons). Il a également été utilisé pour les caractérisations lors des mesures de densités par imbibition : il a servi de liquide dans lequel sont immergés les échantillons (Cf. annexe I).

En outre, plusieurs précautions ont dû être prises. La première a consisté à faire des lots d'échantillons en nombre suffisant pour mener l'ensemble des caractérisations envisagées sur un même lot. Cette méthode a donc permis de garantir la qualité des échantillons et surtout que les échantillons restaient sous atmosphère contrôlée le plus longtemps possible avant chaque analyse. Certaines caractérisations ne pouvant pas être réalisées dans l'enceinte confinée, les échantillons ont été emballés dans des sacs en vinyle tiré sous vide et soudé dans l'enceinte de la boîte à gants pour l'étanchéité. Le passage sous air avant analyse est ainsi

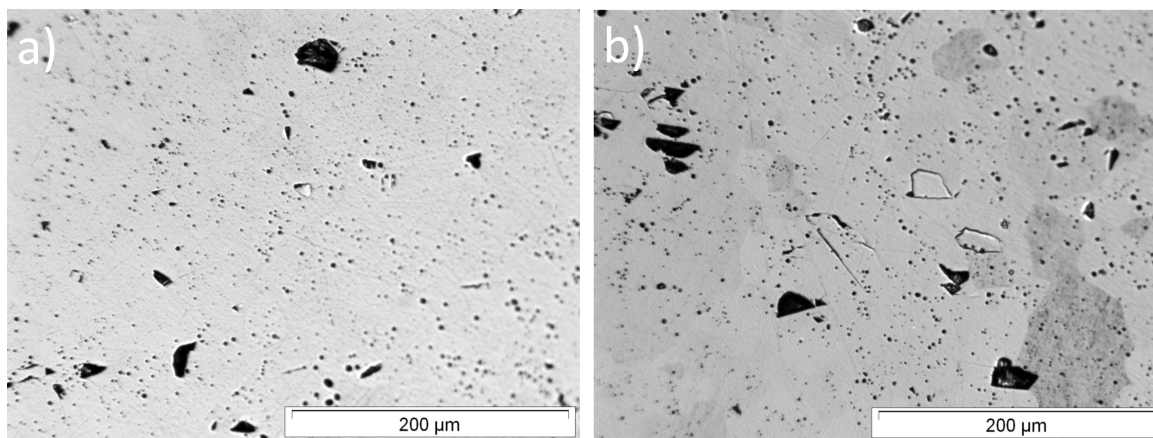


Figure 2.29 – Deux micrographies d'un même échantillon a) juste après polissage et b) 6 jours plus tard montrant une fissuration le long des joints de grains.

limité lors des éventuels transports vers les appareils de caractérisation. Il faut aussi noter que dans le cas d'expériences de diffraction réalisées sur le synchrotron de l'ESRF, les échantillons ont été emballés dans du Kapton ®. Au départ, du ruban adhésif a été utilisé mais le carbure a violemment réagi avec la colle, entraînant sa destruction. Des feuilles ont ensuite été utilisées mais il a fallu confiner le tout (carbure + Kapton ®) dans des sachets en vinyle.

Cependant, l'emballage dans du vinyle n'a néanmoins pas toujours été suffisant pour garantir la conservation des échantillons. Certains d'entre eux se sont en effet rapidement transformés en poudre. La corrosion s'accompagne parfois d'un dégagement gazeux entraînant, dans la pratique, la mise en pression des emballages (voir figure 2.30). Il est difficile d'expliquer les causes de ce processus. En effet la réactivité des échantillons est telle qu'il est même difficile d'évaluer dans quelles circonstances ils ont été exposés à des conditions oxydantes. Par exemple, pour deux lots d'échantillons ayant été préparés le même jour, dans les mêmes conditions d'atmosphère, avec le même conditionnement et le même transport, seul un s'est corrodé. L'utilisation de conteneurs étanches en inox est aujourd'hui envisagée : c'est une précaution lourde à mettre en œuvre car il faut nécessairement adapter les conteneurs à chaque dispositif de caractérisation expérimental.

## 2.13 Récapitulatif des conditions de fabrication et de préparation des échantillons

Les deux tableaux suivant récapitulent l'ensemble des données de fabrication et de préparation des échantillons obtenus avec le procédé de référence (Cf. tableau 2.5 ) et dans BâGCARA (Cf. Tableau 2.6). Le cycle de carbothermie est systématiquement réalisé sous vide primaire avec un palier isotherme en température de 5 heures pour les échantillons fabriqués avec le procédé de référence ou dans BâGCARA.

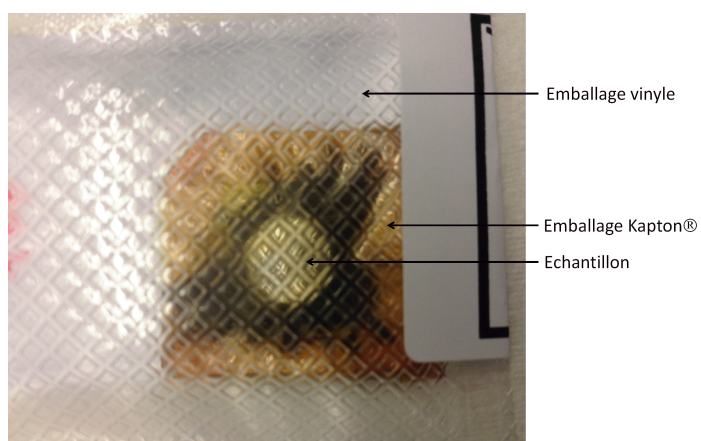


Figure 2.30 – Photographie d'un échantillon de carbure emballé dans un sac en vinyle.



Nom	Densité app. $\% \rho_{th}$	Carbothermie T (°C)	Broyage		Frittage			Polissage &	
			Atm	Ajout	Atm	t (h)	T (°C)	Suspension utilisée	Date (2011)
F-UC-4-3a	88,63	1650	15ppm O <sub>2</sub> + 3ppm H <sub>2</sub> O	-	Ar	5	1700	Eau	04/04
F-UC-4-3b	88,63	1650	15ppm O <sub>2</sub> + 3ppm H <sub>2</sub> O	-	Ar	5	1700	Paraffine	10/11
F-UC-4-3c	88,63	1650	15ppm O <sub>2</sub> + 3ppm H <sub>2</sub> O	-	Ar	5	1700	Non-poli	-
F-UC-4-6a	65,44	1700	30ppm O <sub>2</sub> + 4ppm H <sub>2</sub> O	1 goutte dodécane	Vide	5	1800	Paraffine	12/04
F-UC-4-6b	74,7	1700	30ppm O <sub>2</sub> + 4ppm H <sub>2</sub> O	1 goutte paraffine	Vide	5	1800	Paraffine	12/04
F-UC-4-7a	-	1650	33ppm O <sub>2</sub> + 12ppm H <sub>2</sub> O	2 gouttes paraffine	Vide	5	1765	Paraffine	17/11
F-UC-4-7a1 F-UC-4-7a2	-	1650	33ppm O <sub>2</sub> + 12ppm H <sub>2</sub> O	2 gouttes paraffine	Vide	5	1765	Paraffine	17/11
F-UC-4-7b	-	1650	33ppm O <sub>2</sub> + 12ppm H <sub>2</sub> O	2 gouttes paraffine	Vide	5	1765 (ajout Ni)	Paraffine	17/11
F-UC-4-10	69,57	1720	1ppm O <sub>2</sub> + 86ppm H <sub>2</sub> O	1 goutte paraffine	Vide + Ar	0,2 + 5	1765 + 1765	Paraffine	13/05
F-UC-5-5	85,50	1700	2 ppm O <sub>2</sub> + 3 ppm H <sub>2</sub> O	-	Vide	5	1800	-	-
F-UC-5-8	-	1700	1 ppm O <sub>2</sub> + 34 ppm H <sub>2</sub> O	-	Vide	2	1785	-	-

Tableau 2.5 – Ensemble des données de fabrication et d'élaboration des échantillons obtenus avec le procédé de référence.

Les échantillons fabriqués dans BàGCARA ont tous été frittés avec un palier isotherme en température de 1750 °C pendant 5 heures.

Nom	Densité $\% \rho_{th}$	Carbothermie	Broyage	Frittage	Recuit -	Stockage 18 jours
Lot I	12,522	1650	BàG	Vide	-	18 jours
I-1	12,753	1650	BàG	Vide	-	18 jours
I-2-2	12,555	1650	BàG	Vide	Ar - 5h - 1100 °C	18 jours
I-3	12,173	1650	BàG	Vide	-	18 jours
I-4	12,565	1650	BàG	Vide	-	18 jours
I-6	12,625	1650	BàG	Vide	-	18 jours
I-7	12,384	1650	BàG	Vide	Ar/H <sub>2</sub> - 5h - 1100 °	18 jours
Lot II	11,709	1650	BàG	Ar	-	18 jours
II-6	12,434	1650	BàG	Ar	-	18 jours
Lot III	11,669	1650	BàG	Ar/H <sub>2</sub> (5 %)	-	18 jours
III-3	11,955	1650	BàG	Ar/H <sub>2</sub> (5 %)	-	18 jours
Lot IV	12,126	1650	BàG	Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	-	18 jours

Tableau 2.6 – Ensemble des données de fabrication et d'élaboration des échantillons fabriqués dans BàGCARA. Les teneurs en impuretés dans la BàG étant toujours inférieures à 4 ppm en O<sub>2</sub> et 0,1 ppm en H<sub>2</sub>O.

## 2.14 Conclusions

Un procédé d'élaboration d'échantillons de carbure d'uranium fritté a été mis en place au CEA/DEC/LCU afin de produire des échantillons qui puissent servir comme matériau simulant pour des études de R&D sur le comportement des combustibles mixtes (U,Pu)C<sub>1+x</sub> qui sont envisagées notamment pour fonctionner dans le cœur des réacteurs de quatrième génération. Les échantillons doivent être les plus denses possibles afin de s'affranchir autant que possible des effets de porosité, les plus purs possibles, avec une taille de grain représentative [Suzuki et al., 1981] du combustible mixte, soit quelques dizaines de microns. La phase monocarbure est ici en particulier étudiée si bien que des échantillons d'UC monophasiques et proche de la stœchiométrie (C/U = 1) sont désirés.

La protocole de fabrication repose sur la carbothermie entre de l'UO<sub>2</sub> et du carbone, car cette voie est particulièrement mûre. Elle permet en effet d'obtenir des échantillons relativement denses et aux caractéristiques relativement bien maîtrisées de manière reproductible. Ce protocole fait intervenir de la métallurgie des poudres, or celles-ci sont particulièrement réactives à l'air, en général pyrophoriques. Afin de limiter les passages sous air lors de la fabrication, qui avaient nécessairement lieu lors de la première mise en œuvre du procédé (procédé de référence), une installation de boîtes à gants inertées sous argon (teneurs en oxygène

et vapeur d'eau  $< 4$  ppm) a été utilisée (procédé dans BÀGCARA). Néanmoins d'importants problèmes de conservation d'échantillons sont toujours rencontrés, ceux-ci perdant parfois leur intégrité mécanique.

Lors de la mise en place de l'installation BÀGCARA en zone contrôlée, des efforts ont été faits pour optimiser les conditions de fabrication, bien que la manipulation de composés à base d'uranium soit particulièrement délicate. Cela concerne notamment les conditions de réaction carbothermique qui doit être la plus complète possible pour synthétiser un matériau monophasique. Des étapes de broyage supplémentaires ont été nécessaires entre la carbothermie et le frittage des pastilles afin d'obtenir un matériau à plus de 90% de la densité théorique d'UC. Plusieurs atmosphères de frittage ont également été testées pour évaluer son impact sur la pureté des échantillons (vis-à-vis de l'oxygène en particulier). L'analyse des échantillons obtenus est présentée dans le chapitre 4 suivant, et les résultats seront discutés notamment dans le but de mieux comprendre l'impact des conditions de fabrication sur le produit final.

## **Chapitre 3**

# **Technique expérimentale d'analyse de l'oxygène par réaction nucléaire**



## 3.1 Introduction

Parmi l'ensemble des techniques mises en œuvre pour caractériser les échantillons, fabriqués au cours de ce travail l'analyse de l'oxygène par réactions nucléaires (NRA pour Nuclear Reaction Analysis) a fait l'objet d'une attention particulière car le carbure d'uranium absorbe très facilement l'oxygène et ce dès sa fabrication (voir chapitre 2). Cette nouvelle technique a été développée spécifiquement dans le cadre de ce travail de thèse et c'est pourquoi ce chapitre lui est dédié. C'est une technique d'analyse par faisceau d'ions (IBA pour Ion Beam Analysis). Les méthodes IBA permettent d'étudier la composition d'un échantillon à partir des interactions qui ont lieu entre un faisceau de particules chargées et cet échantillon. Lorsque des ions sont envoyés sur un échantillon massif, ils vont interagir avec les électrons et les noyaux des atomes qui le constituent. Différentes interactions vont se produire comme par exemple la rétrodiffusion des particules incidentes et plus rarement l'émission de particules issues de réactions nucléaires. Ces méthodes consistent à détecter ces différents signaux afin de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Elles sont basées sur la physique des interactions ion-matière, qui fait l'objet d'un rappel au début de ce chapitre. Ensuite sont présentées les principales caractéristiques de la méthode NRA développée.

La technique NRA employée permet une analyse locale, car un faisceau d'analyse de taille micrométrique a été utilisé (au CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL de Saclay). De plus les teneurs en oxygène ont pu être déterminées spatialement sous forme de profils en profondeur dans les premiers microns sondés sous la surface des échantillons. Une autre technique aurait permis d'obtenir ce type d'information. Il s'agit du SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry) qui permet également de doser les éléments d'un échantillon en fonction de la profondeur par abrasion ionique. Le principe consiste à détecter, avec un spectromètre de masse, les ions secondaires produits lors de l'éjection d'atomes ionisés de la surface de l'échantillon bombardée avec un faisceau d'ion. Cependant, la vitesse d'abrasion ionique et la calibration en concentration doivent être connues ou déterminées au préalable. Cette technique nécessite donc des échantillons homogènes en composition et en microstructure. Cette technique n'a donc pas été employée d'autant plus que la NRA présente les avantages d'être directement quantitative, faiblement destructive et non dépendante de la qualité de l'échantillon. Plusieurs configurations expérimentales différentes ont ainsi été testées et sont décrites dans la suite du chapitre.

Les méthodes mises en œuvre ont à la fois permis d'établir les profils de concentration en oxygène dans les premiers microns sous la surface des échantillons, mais également de cartographier à l'échelle du micron leur composition (à la fois en oxygène et en stœchiométrie C/U). Les résultats ont été très riches, mais en contrepartie la complexité du traitement des données fut relativement importante. Il a notamment fallu implémenter des algorithmes de traitement originaux. La dernière partie de ce chapitre s'attache à décrire le traitement des données expérimentales brutes à partir d'un exemple concret issu de chacune des configurations employées.

## 3.2 Rappels sur les interactions ions-matière

Lorsque des ions accélérés entrent en interaction avec un matériau, leur énergie cinétique diminue progressivement en fonction de la profondeur jusqu'à ce qu'ils soient totalement stoppés. Le pouvoir d'arrêt d'un ion, noté  $S(E)$  (équation 3.1), correspond à la perte moyenne d'énergie de l'ion par rapport à la distance

parcourue. Le pouvoir d'arrêt dépendra du type de particule, de son énergie et du matériau traversé.

$$S(E) = -\frac{dE}{dx}, \text{ avec } E : \text{l'énergie de l'ion et } x : \text{l'axe de direction initiale de l'ion} \quad (3.1)$$

Il y a deux types de pouvoir d'arrêt : l'électronique et le nucléaire. Le pouvoir d'arrêt dit électronique provient du ralentissement lors des collisions inélastiques entre les électrons du matériau et l'ion. Ces collisions engendrent des excitations et des transferts d'électrons. Le pouvoir d'arrêt électronique peut être calculé avec la formule de Bethe [Bethe, 1930] pour des grandes énergies (quelques centaines de keV par nucléon), lorsque l'ion est totalement épluché de son cortège électronique. Pour les énergies plus basses, le calcul de la charge de l'ion et donc de son pouvoir d'arrêt [Sigmund, 2005] est plus compliqué. Le pouvoir d'arrêt dit nucléaire provient des collisions élastiques entre noyaux. Si la forme du potentiel répulsif entre l'ion et l'atome est connu, il est possible de calculer le pouvoir d'arrêt nucléaire. Le potentiel universel de Ziegler, Biersack et Littmark [Ziegler et al., 1985] est le plus utilisé dans ce cadre et permet le calcul du pouvoir d'arrêt des ions grâce au logiciel SRIM [Ziegler et al., 2010].

SRIM permet en particulier de générer des tables de données donnant notamment le pouvoir d'arrêt (électronique et nucléaire), le parcours projeté (profondeur médiane parcourue) et la dispersion géométrique associée (straggling géométrique) en fonction de l'énergie des ions. Les ions interagissent avec le matériau suivant une chaîne de processus qui ont lieu de manière indépendante et aléatoire. De ce fait l'énergie qu'ils possèdent aux différents stades de leur parcours est variable : c'est le straggling énergétique. Celui-ci se traduit par une dispersion géométrique dans la position finale des ions une fois implantés dans le matériau.

Lorsque les ions interagissent avec les atomes du milieu traversé, des réactions particulières peuvent avoir lieu et conduire à la formation de produits de réaction. Les techniques d'analyse par faisceau d'ions reposent sur la détection de ces produits. Dans cette étude, l'intérêt s'est porté sur deux types de signaux - RBS et NRA- provenant de deux types d'interaction différentes entre ions et atomes de la cible. Pour rappel, une réaction entre une particule incidente B et un atome A dont les produits de réactions sont C et D se note usuellement A(B,C)D (ou A(B,C) en notation simplifiée).

Les signaux RBS (Rutherford backscattering ou rétrodiffusion de Rutherford) correspondent à la détection de particules chargées diffusées élastiquement par les noyaux de l'échantillon. Les ions rétrodiffusés pourront être détectés s'ils possèdent une énergie cinétique suffisante pour être réémis hors de l'échantillon. Une réaction RBS sera alors notée A(B,B)A ou A(B,B). L'énergie des ions émis suite à une collision élastique avec un noyau plus lourd dépend du nombre de masse de celui-ci. Ces signaux permettent donc une distinction des éléments en fonction de leur masse atomique. Cette technique est sensible aux éléments lourds. Elle est donc parfaitement adaptée à l'uranium constitutifs des échantillons étudiés.

Les signaux NRA correspondent à des signaux provenant de particules issues de réactions nucléaires entre les ions incidents et les noyaux des atomes de l'échantillon. Ce type de réactions est généralement plus rare que les réactions de collisions élastiques mises en œuvre en RBS. Cette méthode est bien adaptée à l'étude des éléments légers (avec un faible numéro atomique). En effet, les particules incidentes doivent pouvoir franchir la barrière coulombienne du noyau pour que la réaction se produise. Celle-ci reste relativement faible pour les éléments légers, si bien que les sections efficaces de réaction restent relativement élevées.

### 3.3 Principe de la technique d'analyse de la composition de carbures oxydés

#### 3.3.1 Objectif : établir des profils d' $^{16}\text{O}$ en fonction de la profondeur

L'objectif est ici de disposer d'une technique qui permette à la fois de quantifier l'oxygène qui compose les échantillons de carbures fabriqués, mais aussi de discuter de l'origine de cette impureté eu égard à sa localisation dans le matériau. En effet, la présence de plus d'oxygène en surface relèvera plutôt d'une contamination par l'atmosphère extérieure, tandis qu'une concentration constante ou plus importante en profondeur pouvant plutôt provenir d'une contamination pendant le processus de fabrication des poudres ou encore lors des étapes de traitement thermique à haute température. Mettre en place une technique d'analyse de l'oxygène ayant la meilleure résolution en profondeur possible est donc essentiel pour comprendre comment jouent les conditions de fabrication sur les teneurs en oxygène.

Les réactions nucléaires accessibles avec des accélérateurs d'ions légers classiques avec des énergies de quelques MeV (délivrant des ions hydrogène, des deutons ou des ions hélium) et permettant d'analyser l' $^{16}\text{O}$  sont les réactions nucléaires non résonnantes  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$  et  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ . Les réactions mettant en jeu des protons peuvent être utilisées (par exemple [Pellegrino et al., 2013]), cependant la résolution en profondeur de la technique avec cette réaction est relativement faible. En effet, la résolution en profondeur de ce type de technique est essentiellement due à la perte d'énergie des produits de réaction émis au sein du matériau analysé : si l'énergie cinétique des produits de réaction est suffisante pour qu'ils puissent sortir de l'échantillon, ils seront détectés à des énergies différentes selon la profondeur à laquelle ils auront été émis dans l'échantillon. Or la perte d'énergie des protons est plus faible que celle des particules alpha, comme cela est illustré sur la figure 3.1.

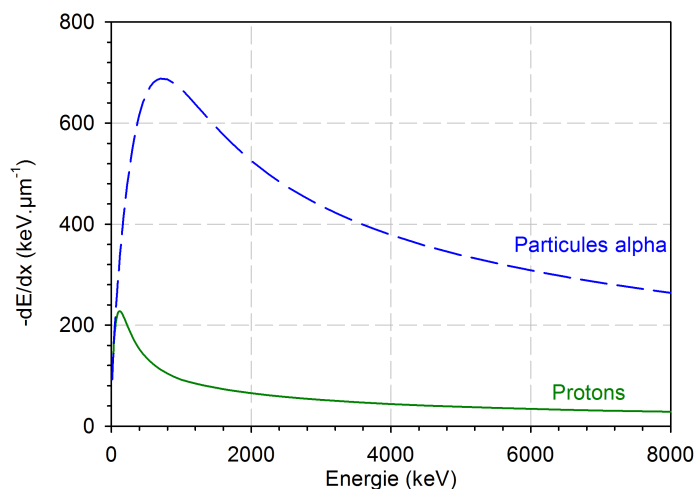


Figure 3.1 – Perte d'énergie des protons et des particules alpha en fonction de leur énergie dans du carbure d'uranium à partir des tables de calculs SRIM [Ziegler et al., 2010].

Des calculs de résolution en profondeur ont été faits grâce au logiciel RESNRA du CEMHTI [Martin et al., 2007], et la figure 3.2 confirme que la résolution obtenue en utilisant la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  est meilleure (incertitude sur la profondeur plus faible) que celle qui résulte de l'utilisation de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$  (dans



une configuration expérimentale particulière décrite en partie 3.4.2.1). La résolution en profondeur qui est atteinte est de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres et est à peu près constante en fonction de la profondeur sondée, du fait que la principale contribution à la dispersion en énergie des signaux détectés provient de la faible résolution énergétique des détecteurs utilisés (voir parties 3.4.2.1, 3.4.2.2 et 3.4.2.3).

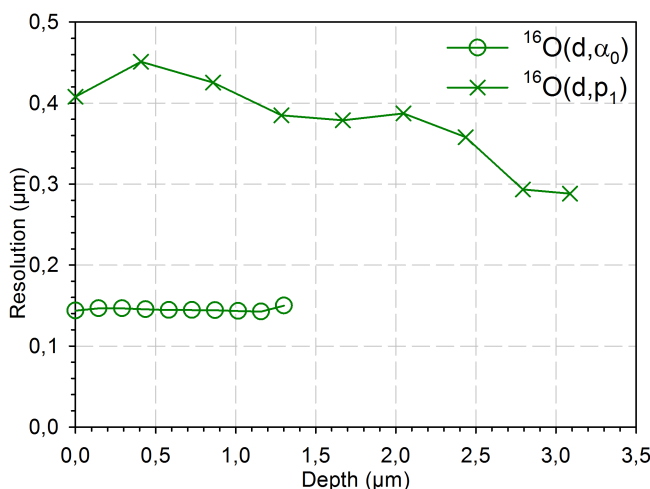


Figure 3.2 – Résolution en profondeur de la technique dans la configuration expérimentale mettant en œuvre un détecteur de faible épaisseur (Cf. partie 3.4.2.1) pour les réactions  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)$  et  $^{16}\text{O}(d, p_1)$  calculées en utilisant la méthode décrite dans [Martin et al., 2007].

### 3.3.2 Réactions utilisées

La réaction  $^{16}\text{O}(d, \alpha)$  a déjà été utilisée pour déterminer des profils de concentration en oxygène à la surface d'échantillons de silicium oxydés thermiquement [Turos et al., 1973]. En revanche, elle n'a à notre connaissance jamais été utilisée dans un matériau carboné en raison du chevauchement des deux réactions  $^{12}\text{C}(d, p_0)$  et  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)$ , dont les produits de réaction sont détectés dans la même gamme d'énergie. Ce chevauchement est illustré sur la figure 3.3 qui montre le spectre d'analyse simulé d'un échantillon  $\text{TiCO}$ , et est d'autant plus problématique que la queue du signal  $^{12}\text{C}(d, p_0)$  devrait s'étendre plus vers les basses énergies sur les spectres expérimentaux que ce qui est simulé ici. Les spectres d'analyse se présentent sous la forme d'un nombre de coups (nombre de particules détectées) en fonction des canaux de codage de la chaîne d'acquisition, qui sont corrélés à l'énergie des particules détectées (voir section 3.5.2).

Des dispositifs de détection spécifiques sont donc nécessaires pour séparer les signaux de l'oxygène ( $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)$ ) et du carbone ( $^{12}\text{C}(d, p_0)$ ). Cette séparation est fondée sur le fait que les particules alpha et les protons ont des pouvoirs d'arrêt et donc des parcours différents pour des énergies de quelques MeV correspondant à leurs valeurs d'émission (voir figure 3.1). Notamment la pénétration moyenne de ces particules dans un détecteur seront différentes. La Figure 3.4 présente les profondeurs moyennes pour lesquels ces deux types de particules seront stoppés dans du silicium pur (constituant de base des détecteurs ioniques classiques) en fonction de l'énergie de la particule. Pour des énergies de quelques MeV, qui sont représentatives des produits de réaction nucléaire, les protons seront stoppés à une distance plus importante que les particules alpha de même énergie.

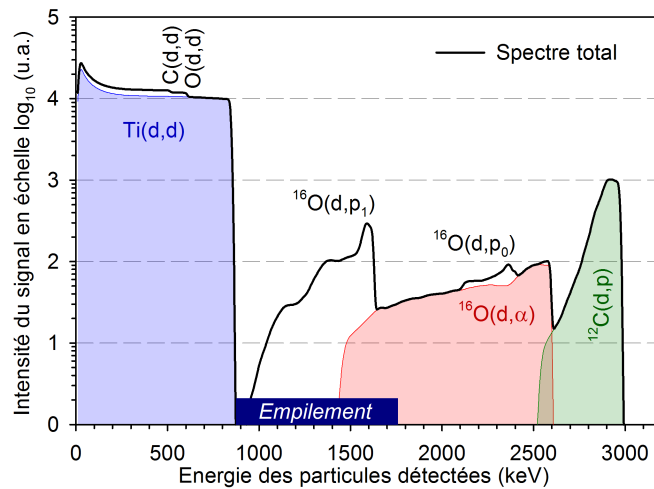


Figure 3.3 – Simulation des spectres des particules émises avec le logiciel SimNRA [Mayer, 1997] d'un échantillon de TiCO pour les différentes réactions du titane, du carbone et de l'oxygène.

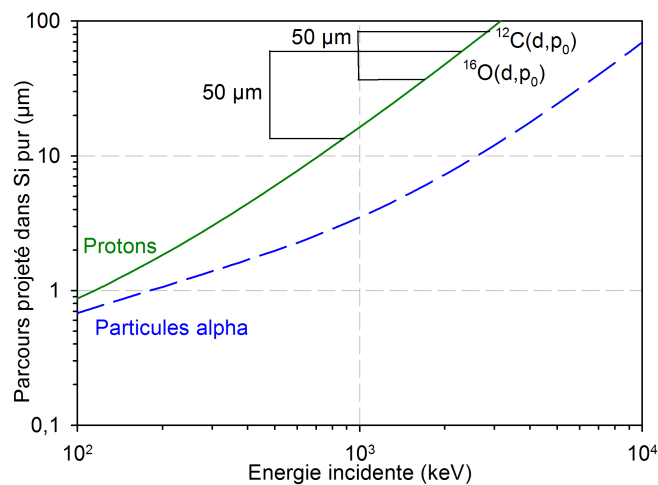


Figure 3.4 – Profondeur de pénétration médiane des particules alpha et des protons en fonction de leur énergie dans du silicium pur à partir des tables de calculs SRIM 2011 [Ziegler et al., 2010].

Dans ce cadre, l'utilisation d'un détecteur suffisamment fin permettra de détecter les signaux alpha en intégralité tout en laissant passer les protons, qui ne perdront qu'une fraction de leur énergie dans le détecteur. Ainsi les signaux protons se retrouveront à une plus basse énergie et n'interféreront plus avec les signaux alpha. Une solution pour réduire l'épaisseur de détection active d'un détecteur massif est de diminuer la tension de polarisation appliquée. Turos *et al.* [Turos et al., 1973] ont appliqué cette méthode dans le but de supprimer le chevauchement des signaux  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$  et  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ . Cependant, cette technique diminue les performances du détecteur car la collection de charge peut être incomplète dans le cas d'une faible polarisation [Knoll, 1980]. Une autre option vise à mettre en place une faible couche de détection directement lors de la fabrication du détecteur. Cela peut être réalisé par croissance épitaxiale d'un semi-conducteur de haute résistivité sur un substrat de faible résistivité. Dans ce cas, la tension de polarisation s'applique essentiellement à travers la couche supérieure du détecteur. Par conséquent, le processus de

collecte de charge se produit quasiment exclusivement dans cette partie : c'est précisément cette solution qui a été adoptée dans certaines configurations expérimentales utilisées (voir parties 3.4.2.1 et 3.4.2.2). Une autre solution testée a consisté à utiliser les différences de pouvoirs d'arrêt (voir partie 3.4.2.3).

Au-delà du signal alpha provenant des réactions avec l'oxygène, la détection du signal proton provenant des réactions  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  et du signal RBS (deutons rétrodiffusés) sur l'élément lourd ( $\text{U}(\text{d},\text{d})$  dans le cas de l'analyse d'échantillons d'UC) peut servir à déterminer les compositions en carbone et élément lourd, et donc la stœchiométrie du composé (C/U dans le cadre de cette étude). Il est par ailleurs important de noter que les contributions au spectre des réactions  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$ ,  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$  et  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha)$  (en effet, il y a naturellement 1,1 at.% de  $^{13}\text{C}$ ) peuvent aussi interférer avec ces trois signaux d'intérêt  $\text{U}(\text{d},\text{d})$ ,  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  et  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ . Dans toutes les méthodes décrites par la suite, les configurations expérimentales ont été choisies afin que le signal  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$  n'interfère pas avec les autres signaux. Il a en revanche parfois fallu prendre en compte les signaux  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$  et  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha)$  lors du traitement des spectres.

### 3.4 Mise en œuvre expérimentale

#### 3.4.1 Présentation de l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL

Les microfaisceaux de deutons utilisés au laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL) sont produits par un accélérateur Van De Graff HVEC de type KN-3750 à courroie avec gaz diélectrique SF<sub>6</sub>, de tension maximale 3,75 MV [Khodja et al., 2001], [Raepsaet et al.]. Un schéma de la microsonde est présenté sur la figure 3.5.

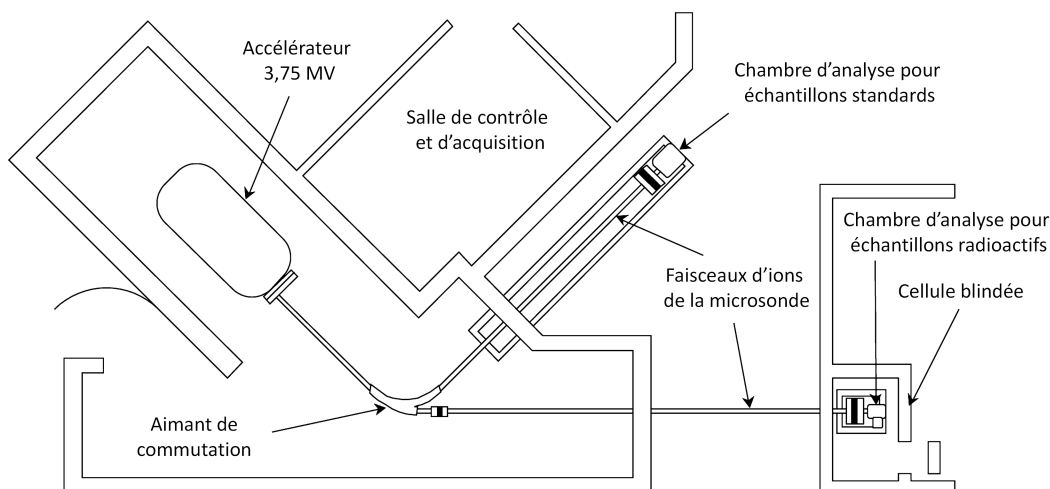


Figure 3.5 – Schéma de la microsonde nucléaire disponible au CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL [Khodja et al., 2001].

Différents faisceaux de particules peuvent être produits :  $^1\text{H}^+$ ,  $^3\text{He}^+$  et  $^4\text{He}^+$  ayant une énergie allant de 800 keV à 3,5 MeV, ainsi que des  $^2\text{H}^+$  avec une énergie comprise entre 800 keV et 2 MeV. Le faisceau d'ions est ensuite dirigé vers l'une des deux voies d'analyses disponibles avec un aimant de commutation. La voie d'analyse à 45° est dédiée aux échantillons radioactifs et celle à 90° à des échantillons standards. Dans cette étude, c'est la voie à 90° qui a été utilisée. Une fois la voie d'analyse sélectionnée, le faisceau d'ions

est mis en forme et focalisé avec deux quadrupôles électromagnétiques sur l'échantillon à analyser. La taille minimale du faisceau est de  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$  et un courant minimal de 50 pA. L'ensemble du dispositif est équipé de pompes turbomoléculaires.

Dans la chambre d'analyse, un goniomètre quatre axes avec une rotation permet de positionner l'échantillon avec une précision au micron. Deux caméras permettent d'observer l'échantillon : la première donne une vue d'ensemble et la seconde est équipée d'un microscope optique confocal qui permet de grossir 400 fois.

### 3.4.2 Instrumentation

#### 3.4.2.1 Utilisation d'un dispositif à faible épaisseur active de détection

Un détecteur annulaire de  $300 \text{ mm}^2$  fourni par Canberra® a été utilisé pour séparer les signaux  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  et  $^{12}\text{C}(d,p_0)$ . Il est constitué d'une fine couche de silicium de haute résistivité d'environ  $60 \mu\text{m}$  d'épaisseur fabriqué par croissance épitaxiale sur un semi-conducteur de faible résistivité. Comme seule la couche supérieure du détecteur est active pour la détection des particules, l'énergie des protons incidents est réduite à des niveaux d'énergies plus bas de telle manière qu'ils ne gênent pas la détection de l'oxygène (voir figure 3.19 présentée dans la partie 3.5.3). Il est montré sur la figure 3.6 suivante. Un collimateur plus fin, complètement annulaire, avec un même angle solide, n'a pas pu être utilisé pour diminuer la dispersion géométrique. En effet, le matériel disponible n'a laissé comme seule option possible que l'utilisation d'un collimateur le plus fin possible afin de diminuer l'angle solide qui restait encore trop important.

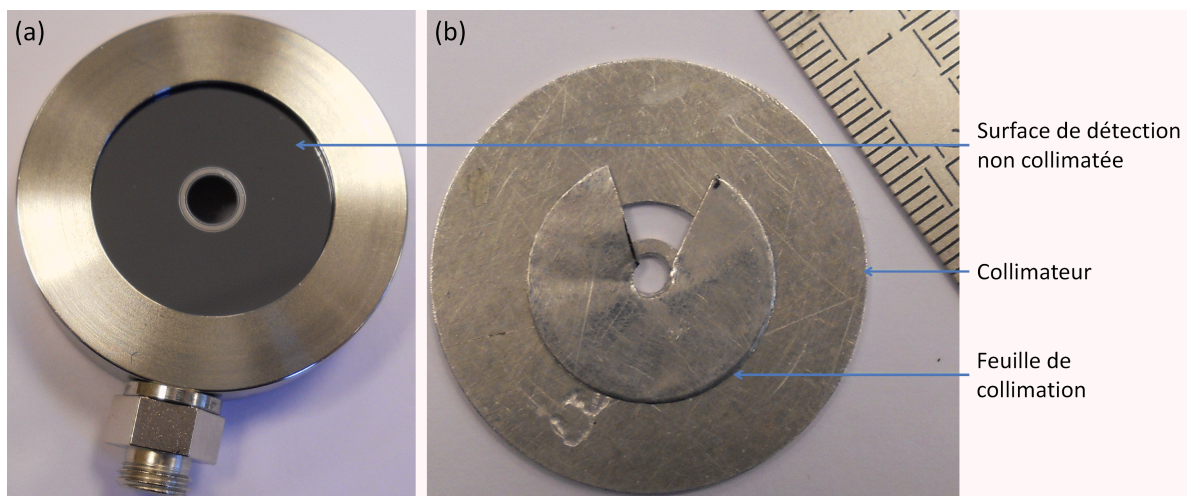


Figure 3.6 – Photos a) du détecteur annulaire spécifique utilisé et b) du collimateur utilisés.

La résolution en énergie est donnée par le constructeur à 40 keV. Cette donnée a été vérifiée en effectuant une simulation SIMNRA (voir partie 3.5.1) de la pente du front du signal de rétrodiffusion des deutons incidents sur les atomes d'uranium de la cible  $\text{U}(d,d)$ . La figure 3.7 montre la simulation de ce front avec une résolution du détecteur à 40 keV et la pente se retrouve trop élevée par rapport au spectre expérimental. La simulation est bien meilleure avec une résolution du détecteur de 70 keV, si bien que c'est cette valeur qui a été retenue lors de la première campagne d'expérience avec un angle de détection de  $170^\circ$ . L'inconvénient

de ce dispositif est donc une dégradation de la résolution en énergie (estimée à 70 keV) en comparaison avec un détecteur classique en silicium massif (de l'ordre de 10 - 20 keV). Or la résolution en énergie s'avère être un paramètre important pour la résolution en profondeur. Dans ces conditions, la résolution du détecteur s'avère être de loin la principale source d'incertitude sur la profondeur de l'oxygène analysé, de valeur fixe, si bien que la résolution donnée par cette configuration expérimentale varie peu en fonction de la profondeur (voir partie 3.3.2).

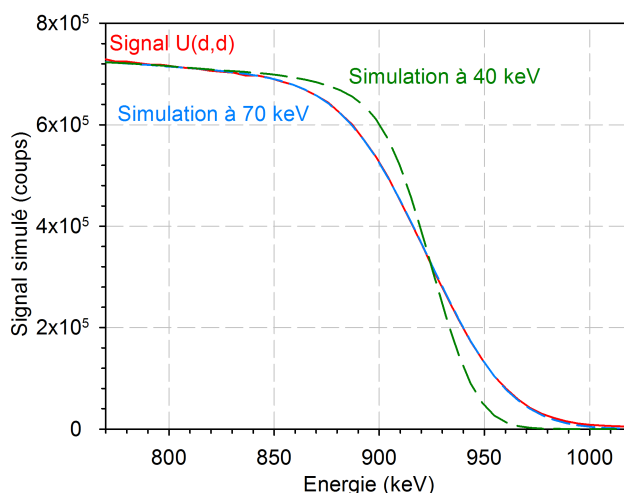


Figure 3.7 – Simulation de la pente du front du signal RBS U(d,d).

En se basant sur la section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  (Cf. section 3.5.4.1), la sensibilité de la technique (soit le nombre de particules alpha qui sera détecté) doit augmenter lorsque l'énergie incidente des deutons augmente. C'est pourquoi, dans un premier temps, un faisceau de deutons de 2 MeV (le maximum autorisé sur l'accélérateur du CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL) a été utilisé. Cependant, dans ces conditions, un empilement important (lorsque deux particules U(d,d) sont détectées simultanément, créant un signal à une énergie égale à la somme de celle des deux particules) est généré, qui s'étend jusqu'à presque 4 MeV [Martin et al., 2012]. Le signal oxygène est confondu avec cet empilement d'amplitude très importante et il est donc impossible de le récupérer. L'énergie incidente des deutons a alors été diminuée à 960 keV. En réalité, un faisceau moléculaire de  $^2\text{H}_2^+$  ayant une énergie double, soit 1920 keV, a été utilisé pour favoriser la stabilité et la luminosité du faisceau (lié à la machine). L'utilisation d'un faisceau moléculaire peut avoir un impact important sur le pouvoir d'arrêt des particules incidentes [L'hoir et al., 2010] mais seulement dans les dix premiers nanomètres de la trajectoire des particules incidentes, c'est à dire avant que les particules ne se dissocient.

Le courant du faisceau a été réduit à 0,35 nA (en moléculaire) le détecteur a été collimaté afin de limiter le flux de particules arrivant sur le détecteur à environ 4000 particules.s<sup>-1</sup>, dont la majorité proviennent de la réaction RBS U(d,d) du fait de la présence d'uranium (le rendement de rétrodiffusion évolue en  $Z^2$  [Tesmer and Nastasi],  $Z$  étant le numéro atomique de l'élément considéré). Un flux trop important de particules augmente la sollicitation de la chaîne analogique d'acquisition et donc le temps mort associé (temps pendant lequel les particules incidentes ne sont pas détectées). Le détecteur et l'écran utilisés (feuille d'aluminium) sont visibles en figure 3.6. Ci-dessous est présentée la configuration expérimentale choisie pour le dispositif à

faible épaisseur active de détection. Ces paramètres sont tous considérés lors des simulations (par SIMNRA) :

- Angle du faisceau incident avec la normale à la surface de l'échantillon analysée :  $180^\circ$ .
- Surface de détection après collimation :  $15,88 \text{ mm}^2$
- Distance entre le détecteur et l'échantillon : 36 mm.
- Angle moyen de détection (angle de diffusion) :  $170,31^\circ$  (pour un minimum  $\theta_{min}$  de  $169,00^\circ$  et un maximum  $\theta_{max}$  de  $171,62^\circ$ )
- Angle solide de détection après collimation : 12,254 msr.
- Description du faisceau : faisceau moléculaire de  $^2\text{H}_2^+$  de 1920 keV ( ou 960 keV en considérant des deutons  $^2\text{H}^+$ )
- Dimensions moyennes du  $\mu$ -faisceau :  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$
- Courant caractéristique du faisceau : 350 pA en  $^2\text{H}_2^+$  moléculaire soit 700 pA en considérant des deutons  $^2\text{H}^+$ )
- Pression à l'intérieur de la chambre d'analyse :  $10^{-7} \text{ mbar}$

Le micro-faisceau d'environ  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  a été appliqué avec pour objectif de caractériser les possibles hétérogénéités à la surface des échantillons à l'échelle micronique, de la même manière que Sauvage *et al.* [Sauvage *et al.*, 2005] l'ont fait lors de l'analyse de l'hélium dans le dioxyde d'uranium. La charge d'analyse totale a été mesurée en intégrant le courant circulant entre l'échantillon cible et la terre. Les électrons secondaires émis sous faisceau ont été collectés en polarisant le porte échantillon (+ 40 V) pour récupérer efficacement les charges et limiter l'incertitude sur la charge d'analyse ainsi mesurée. Un trait de laque d'argent a été tracé sur la résine Epoxy afin d'établir le contact électrique entre l'échantillon d'UC enrobé et le porte échantillon, le carbure d'uranium étant conducteur électriquement. La configuration expérimentale est schématisée sur la figure 3.8.

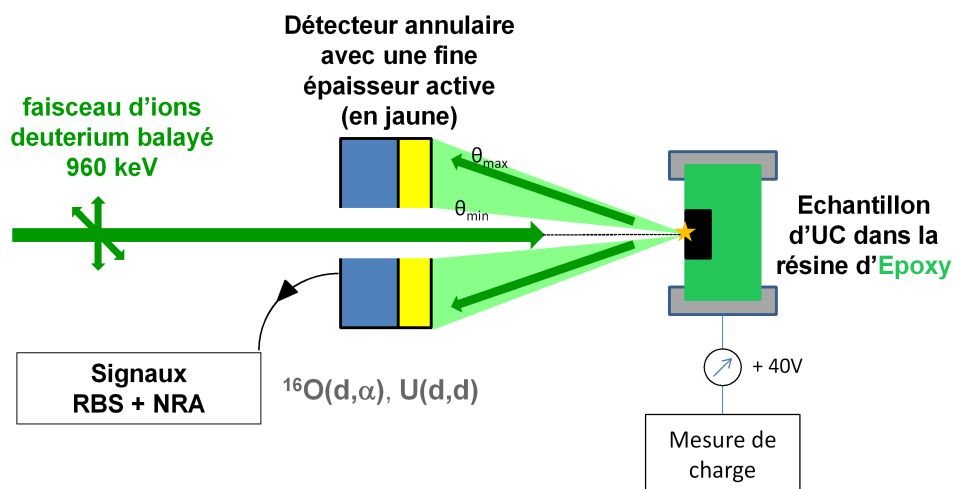


Figure 3.8 – Schéma de la configuration expérimentale avec un détecteur à faible épaisseur active.

Une autre campagne d'expérience a été réalisée en modifiant l'angle de détection moyen à  $150^\circ$ . La distance échantillon-détecteur a, dans ce cas, été réduite à 19 mm et par conséquent le courant diminué à environ 150 pA en  $^2\text{H}_2^+$  moléculaire (soit 300 pA pour des deutons  $^2\text{H}^+$ ) pour limiter le flux de particules. Une énergie similaire (960 keV en considérant des deutons  $^2\text{H}^+$ ) a été utilisée. La taille du micro-faisceau a été estimée à  $2,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$ . La résolution du détecteur a été réestimée dans cette configuration et une

valeur de 90 keV permet de bien reproduire la pente du front du signal RBS U(d,d).

Un exemple de spectre typiquement obtenu dans ces deux configurations expérimentales est présenté ci-dessous en Figure 3.9.

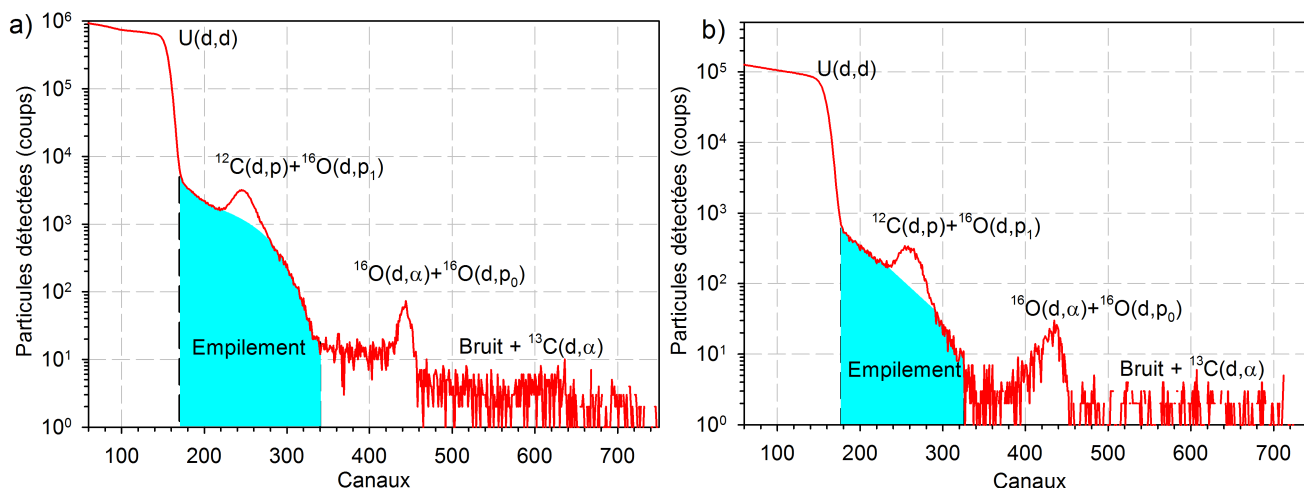


Figure 3.9 – Spectre en énergie des particules détectées pour un échantillon d'UC oxydé en utilisant un dispositif à faible épaisseur de détection avec un angle moyen de détection de a) 170 ° et b) 150 °.

### 3.4.2.2 Utilisation de deux détecteurs en configuration télescope : récupération des alpha sur la fenêtre d'entrée

Le détecteur utilisé, fournit par Ortec, est de type télescope. Cela signifie qu'il est constitué de deux détecteurs successifs : un premier détecteur frontal (ou fenêtre d'entrée) de 150 mm<sup>2</sup> et d'une épaisseur de 50,5 μm et un second détecteur arrière de 300 mm<sup>2</sup> et d'une épaisseur de 300 μm. Le fonctionnement du dispositif est similaire au détecteur avec une faible épaisseur active de détection. Les protons seront également détectés à des énergies plus basses et ne gêneront pas la détection de l'oxygène. L'avantage de ce nouveau dispositif est que les protons sont détectés sur le détecteur arrière après transmission depuis le détecteur frontal. Un système de chaîne de sommation entre les deux détecteurs permettrait de reconstituer les signaux protons, il n'a cependant pas pu être mis en œuvre dans le cadre de ce travail.

La résolution en énergie de ce dispositif annoncée par le constructeur est comprise entre 30 et 6 keV. Elle a été estimée à 51 keV par des simulations SIMNRA du signal RBS sur l'uranium (voir partie précédente 3.4.2.1), ce qui est meilleur que la configuration précédente (autour de 70 keV). L'angle de détection moyen est de 135 ° par rapport à la direction du faisceau. Cet angle a été choisi car ce dispositif n'est pas annulaire, et il fallait donc s'écarter significativement des 180 ° en s'assurant qu'il y ait une section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  qui ait été publiée dans la littérature (voir partie 3.5.4.2). Le courant appliqué est de 150 pA pour s'assurer de ne pas avoir un flux de particules trop important (toujours pour limiter le flux de particules incidentes et donc le temps mort sur la chaîne électronique d'acquisition, voir partie précédente 3.4.2.1).

En se basant sur la première expérience (Cf. section 3.4.2.1), le faisceau d'ions utilisé fut un faisceau moléculaire  $^2\text{H}_2^+$  d'une énergie de 1940 keV (équivalent à un faisceau de deutons de 970 keV). La taille

du micro-faisceau est également d'environ  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ . Les polarisations appliquées sont de + 40 et + 60 V respectivement pour les détecteurs frontal et arrière. Les échantillons n'ont pas été enrobés dans la résine isolante. Ils ont directement été fixés sur le porte échantillons avec du scotch carbone conducteur pour garantir le contact électrique. Ci-dessous est présentée la configuration expérimentale choisie pour le dispositif avec le télescope Ortec :

- Angle du faisceau incident avec la normale à la surface de l'échantillon analysée :  $180^\circ$ .
- Surface de détection :  $150 \text{ mm}^2$
- Distance entre le détecteur et l'échantillon : 40 mm.
- Angle de détection (angle de diffusion) :  $135^\circ$ .
- Angle solide de détection : 93,75 msr.
- Description du faisceau : faisceau moléculaire de  $^2\text{H}_2^+$  de 1940 keV
- Dimensions moyennes du  $\mu$ -faisceau :  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$
- Courant caractéristique du faisceau : 150 pA en  $^2\text{H}_2^+$  moléculaire soit 300 pA en considérant des deutons  $^2\text{H}^+$ .
- Pression à l'intérieur de la chambre d'analyse :  $10^{-7}$  mbar

La configuration expérimentale mise en place avec ce télescope est présentée en Figure 3.10.

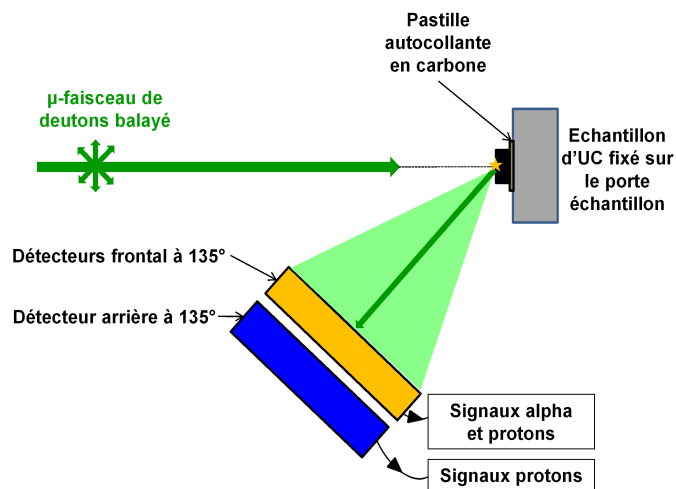


Figure 3.10 – Schéma de la configuration expérimentale mise en œuvre avec le télescope Ortec.

Un exemple de spectre typiquement obtenu dans cette configuration expérimentale est présenté ci-dessous dans la Figure 3.11.

### 3.4.2.3 Utilisation de deux détecteurs en configuration télescope : sélection du signal alpha sur le détecteur arrière

Comme précédemment, le dispositif de détection est composé d'un détecteur arrière et d'un détecteur frontal en face avant. Le détecteur frontal est ici particulièrement fin, d'une épaisseur annoncée à  $10 \mu\text{m}$  de silicium, et est ici en revanche utilisé comme un filtre pour isoler les signaux alpha qui sont transmis dans le détecteur arrière. En effet, vue la faible épaisseur du filtre, l'ensemble des particules issues des réactions nucléaires ainsi que les rétrodiffusées plus énergétiques sont transmises et collectées sur le détecteur arrière.



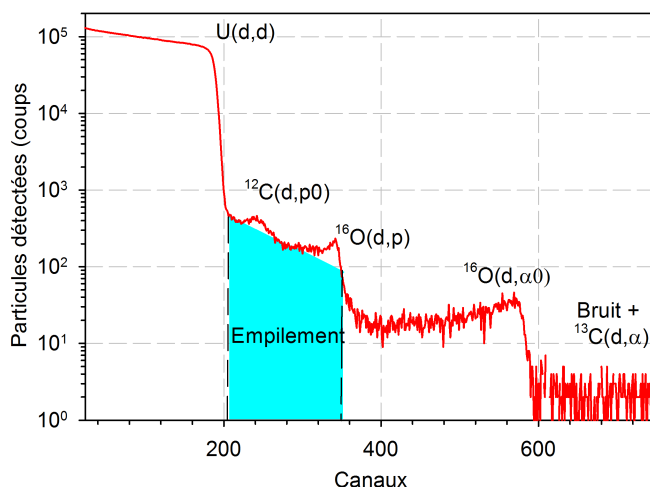


Figure 3.11 – Spectre en énergie des particules détectées avec un télescope équipé d'une fenêtre d'entrée pour un échantillon d'UC oxydé analysé avec un faisceau de deutons de 970 keV.

Pour séparer ces différents signaux, la perte d'énergie des particules dans le filtre est ici utilisée. Le principe mis en œuvre ici est le même que celui qui est appliqué pour mesurer des pouvoirs d'arrêt [Whitlow et al., 1998].

Les pouvoirs d'arrêt des protons et des particules alpha étant différents dans le silicium (voir figure 3.4), des particules de l'ordre du MeV émises lors des réactions nucléaires  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  et  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  perdront des quantités d'énergie très différentes dans le détecteur frontal très fin. Ces particules perdront ensuite le reste de leur énergie dans le détecteur arrière. Ces particules peuvent être suivies lors de leur passage dans les deux détecteurs par coïncidence logicielle, lorsque les signaux qu'elles y génèrent sortent de la chaîne d'acquisition quasiment en même temps. Ainsi, en fonction de l'énergie perdue par la particule qui dépend de son pouvoir d'arrêt, on peut déterminer sa nature. Ainsi, les signaux alpha peuvent être séparés des protons.

Les signaux de rétrodiffusion  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  sont des deutons, qui ont donc des pouvoirs d'arrêt relativement proches de ceux des protons (même  $Z$ ). En revanche, les deutons, du fait d'un ralentissement différentiel lié à la masse des particules, sont émis à plus faible énergie si bien qu'ils leur en reste moins après transmission à travers le filtre. En regroupant les particules en fonction de l'énergie qu'elles ont perdu dans le filtre et de celle qu'elles ont laissée dans le détecteur arrière, il est possible de les distinguer, comme l'illustre la figure 3.12.

L'empilement des signaux rétrodiffusés  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  (voir partie 3.4.2.1) n'est ici pas problématique, puisque les particules sont filtrées en fonction de leur nature indépendamment de leur énergie. L'énergie des deutons incidents a donc pu être maximisée à 2025 keV afin de sonder la plus grande profondeur possible. Un micro-faisceau d'environ  $2,3 \times 2,3 \mu\text{m}^2$  a été utilisé. La mesure de charge a nécessité de polariser le porte échantillon à + 4V. Les échantillons n'ont pas été enrobés dans la résine isolante mais disposés sur le porte échantillon avec du scotch carbone double face qui est réputé bon conducteur électrique.

Comme dans la configuration précédente, l'angle de détection est de  $135^\circ$ . La résolution de ce dispositif est d'environ 20-25 keV annoncée pour le détecteur arrière, alors que le filtre possède une résolution de

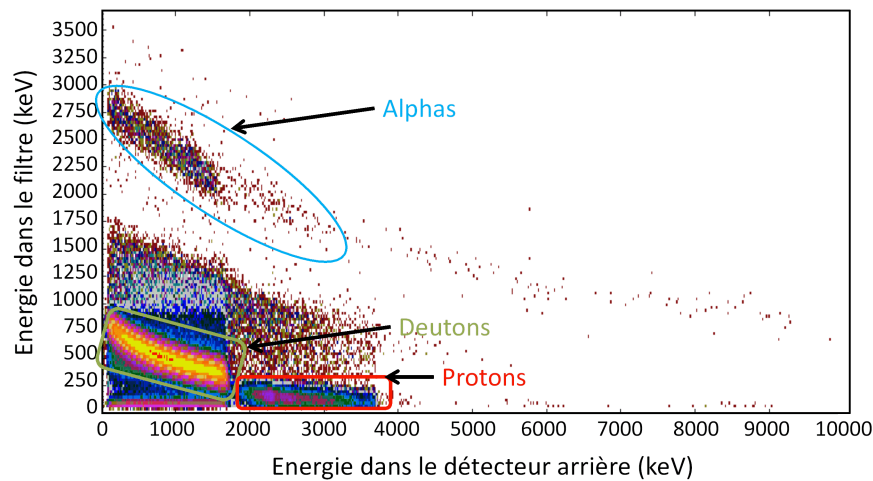


Figure 3.12 – Spectre représentant les particules en fonction de l'énergie qu'elles ont perdu dans le filtre et de celle qu'elles ont laissée dans le détecteur arrière avec une calibration prenant en compte un détecteur frontal de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

45 keV d'après les simulations réalisées sur le front du signal U(d,d) (voir partie 3.4.2.1). Ci-dessous est présentée la configuration expérimentale choisie pour le télescope avec le filtre :

- Angle du faisceau incident avec la normale à la surface de l'échantillon analysée :  $180^\circ$ .
- Surface de détection :  $150 \text{ mm}^2$
- Distance entre le détecteur et l'échantillon : 36 mm.
- Angle de détection (angle de diffusion) :  $135^\circ$ .
- Angle solide de détection : 115,74 msr.
- Description du faisceau : faisceau  $\text{H}^+$  de 2025 keV
- Dimensions moyennes du  $\mu$ -faisceau :  $2,3 \times 2,3 \mu\text{m}^2$
- Courant caractéristique du faisceau : 150 pA en  $^2\text{H}^+$
- Pression à l'intérieur de la chambre d'analyse :  $10^{-7}$  mbar

La configuration expérimentale mise en place avec ce télescope est présentée en figure 3.13.

Des exemples de spectres typiquement obtenus dans cette configuration expérimentale sont présentés ci-dessous dans la figure 3.14.

## 3.5 Traitement des données expérimentales

### 3.5.1 Présentation du logiciel SIMNRA

Le principe de détermination de la composition d'échantillons en analyse par faisceau d'ions repose sur l'utilisation de logiciels appropriés qui reproduisent les spectres expérimentaux à partir des conditions expérimentales. Un matériau modèle généralement représenté par une succession de couches de composition homogène est utilisé en entrée du logiciel. La composition dans chacune des couches est ajustée jusqu'à ce que les données expérimentales soient reproduites. Lorsque ce critère est atteint, la composition du matériau simulé constitue la solution du problème.

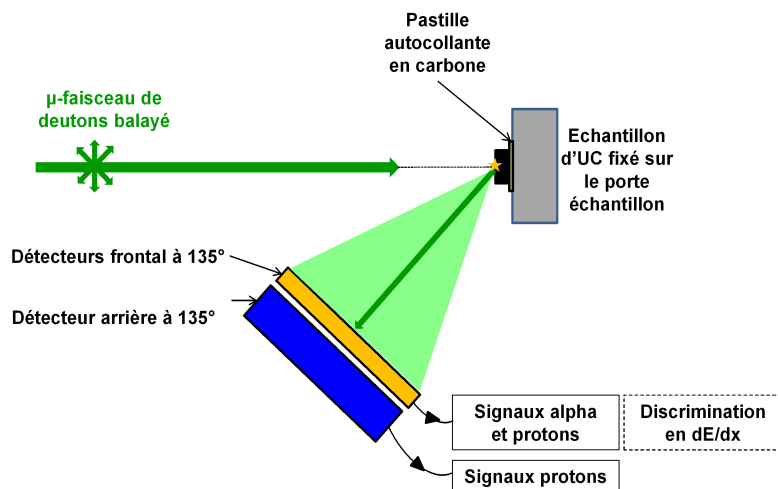


Figure 3.13 – Schéma de la configuration expérimentale mise en œuvre avec le télescope avec sélection du signal sur le détecteur arrière.

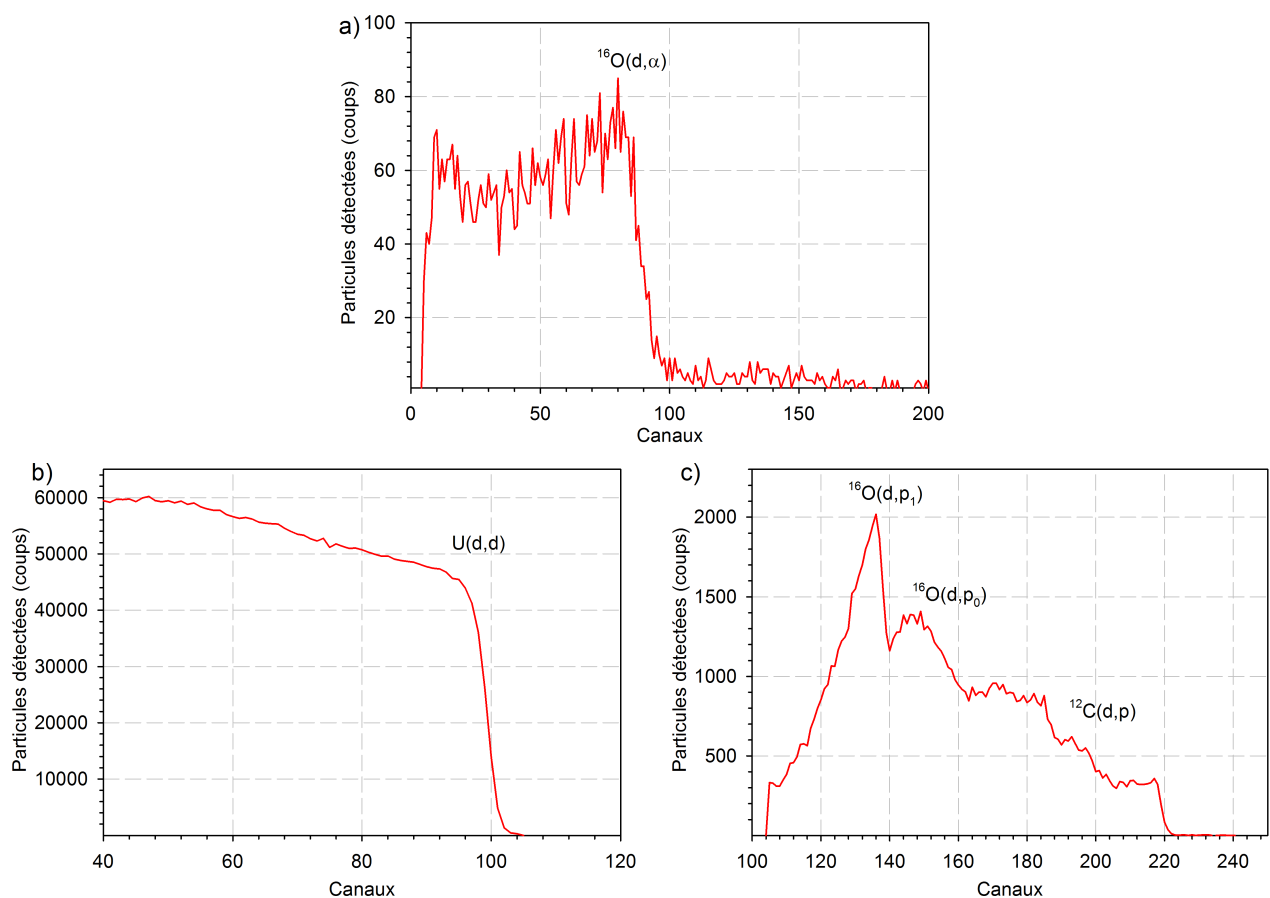


Figure 3.14 – Spectres en énergie des a) alphas, b) deutons et c) protons détectés pour un échantillon d'UC oxydé en utilisant un détecteur arrière et un détecteur frontal en face avant.

Un des logiciels classiquement utilisés pour simuler les spectres expérimentaux est SimNRA [Mayer, 1997] développé par le Max Planck Institute en Allemagne. Il permet de reproduire la physique des interactions

ions-matière qui se déroulent lorsque la technique est appliquée. Il permet donc de simuler les signaux provenant des différentes réactions nucléaires et de rétrodiffusion lors de nos analyses. Les simulations utilisent notamment comme données d'entrée les sections efficaces des réactions mesurées pour différents angles de détection (voir partie 3.5.4).

Les autres données d'entrée sont les caractéristiques de la configuration expérimentale utilisée (informations figurant en parties 3.4.2.1, 3.4.2.2 et 3.4.2.3), les conditions de faisceau et d'analyse (notamment le nombre de particules envoyées sur l'échantillon, dérivé de la charge d'analyse). Les pouvoirs d'arrêt qui ont ici été utilisés sont ceux dérivés du potentiel universel de Ziegler, Biersack et Littmark [Ziegler et al., 1985]. La dispersion en énergie est intégrée dans les calculs.

La détermination du profil de concentration d'oxygène en profondeur est donc réalisé par simulation SIMNRA du signal  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha)$ . Pour cela un matériau modèle constitué de plusieurs couches de composition homogène est généré et introduit dans le logiciel. L'épaisseur des couches est déterminée à partir de la résolution en profondeur de la technique, puisque dans l'idéal les deux doivent être égales à l'incertitude standard sur la localisation en profondeur des éléments détectés [Martin et al., 2009]. La résolution en profondeur a ici été calculée avec le logiciel RESNRA développé au CNRS/CEMHTI [Martin et al., 2007], bien qu'elle eut pu tout aussi bien l'être avec ResolNRA [Mayer, 2008] qui est apparu peu après en tant que module complémentaire de SIMNRA. Un exemple de calcul de résolution est indiqué dans la section 3.3.1.

### 3.5.2 Calibration en énergie des chaînes de détection

Les impulsions électriques résultant de la détection de particules sont amplifiées et intégrés en un signal dont l'amplitude est une fonction proportionnelle à l'énergie déposée dans le détecteur. La distribution de particules détectées résultante est répartie sur un nombre fini de canaux (ici 1024). La conversion du numéro de canal en énergie est appelée la calibration en énergie du détecteur (ou plus exactement de toute la chaîne électronique associée) et constitue une première étape nécessaire dans le traitement des données obtenues pour obtenir les profils de concentration en profondeur. Il est nécessaire de faire cette calibration pour chaque configuration expérimentale, afin d'obtenir la correspondance entre le numéro de canal et l'énergie.

A partir des valeurs d'émission des réactions entre des particules incidentes d'une énergie donnée et les atomes réagissant contenus dans les échantillons-cibles, il est possible de calculer les énergies des particules émises à la surface de l'échantillon. Cette valeur d'énergie est à corrélérer avec le front de surface des différents signaux détectés. La figure 3.15 montre le front de surface du signal RBS brut obtenu à partir d'un faisceau incident de deutons de 960 keV normal à la surface d'un échantillon UC. Le numéro de canal le plus élevé, soit l'énergie maximale à laquelle les particules sont détectées, correspond dans ce cas aux deutons rétrodiffusés à la surface de l'échantillon.

Sur la figure 3.16 ci-dessous est présentée pour exemple la calibration en énergie du dispositif à faible épaisseur active de détection dans la configuration à  $150^\circ$  de la direction du faisceau d'analyse incident. Les points qui ont pu servir à la calibration sont les signaux RBS et NRA acquis sur plusieurs échantillons de référence ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , ... etc). Dans ce cas, le signal  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  n'a pu être utilisé car les protons ne perdent pas toute leur énergie dans l'épaisseur active du détecteur (voir partie 3.5.3), et comme cette dernière n'est pas connue précisément, il n'est donc pas possible de connaître *a priori* à quelle énergie ce signal va sortir. Les points de calibration sont ici classiquement alignés suivant une droite dont les caractéristiques ont été

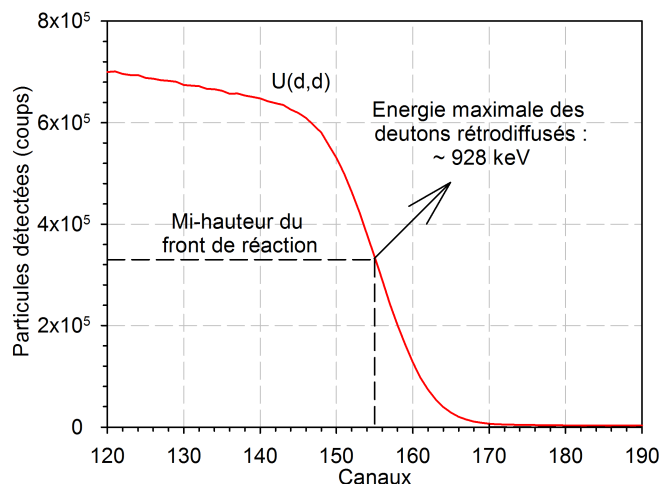


Figure 3.15 – Exemple du signal RBS U(d,d) ayant été utilisé pour la calibration en énergie avec un faisceau de 960 keV

reportées sur la figure 3.16.

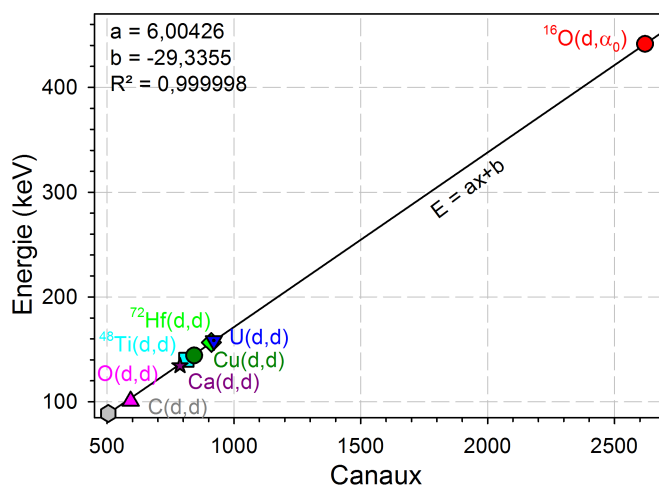


Figure 3.16 – Exemple de calibration obtenue pour la configuration avec un détecteur à faible épaisseur active à 150°. Les valeurs de  $R^2$  sont données pour les signaux Ti(d,d), Hf(d,d), U(d,d) et  $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ .

Dans le cas de la configuration à deux détecteurs en télescope avec sélection du signal alpha sur le détecteur arrière (voir partie 3.4.2.3), c'est bien le détecteur arrière qu'il a fallu calibrer en énergie pour déterminer les profils de concentration en  $^{16}\text{O}$ . Les particules perdent cependant dans ce cas une certaine quantité d'énergie dans le détecteur frontal utilisé comme filtre, et son épaisseur doit donc être connue afin de pouvoir déterminer *a priori* à quelle énergie sortent les fronts des signaux utilisés pour la calibration. Elle est donnée à 10  $\mu\text{m}$ . La calibration obtenue en considérant cette épaisseur est présentée sur la figure 3.17.a. Les signaux d'intérêt U(d,d),  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  et  $^{16}\text{O}(d,\alpha)$  ne sont pas bien alignés, alors qu'une droite est attendue dans ce cas.

Ce mauvais alignement indique que l'épaisseur du filtre doit être mieux ajustée. Si celle-ci est mise à zéro, la situation est encore bien pire (voir figure 3.17.b), le coefficient de corrélation sur les trois signaux d'intérêt

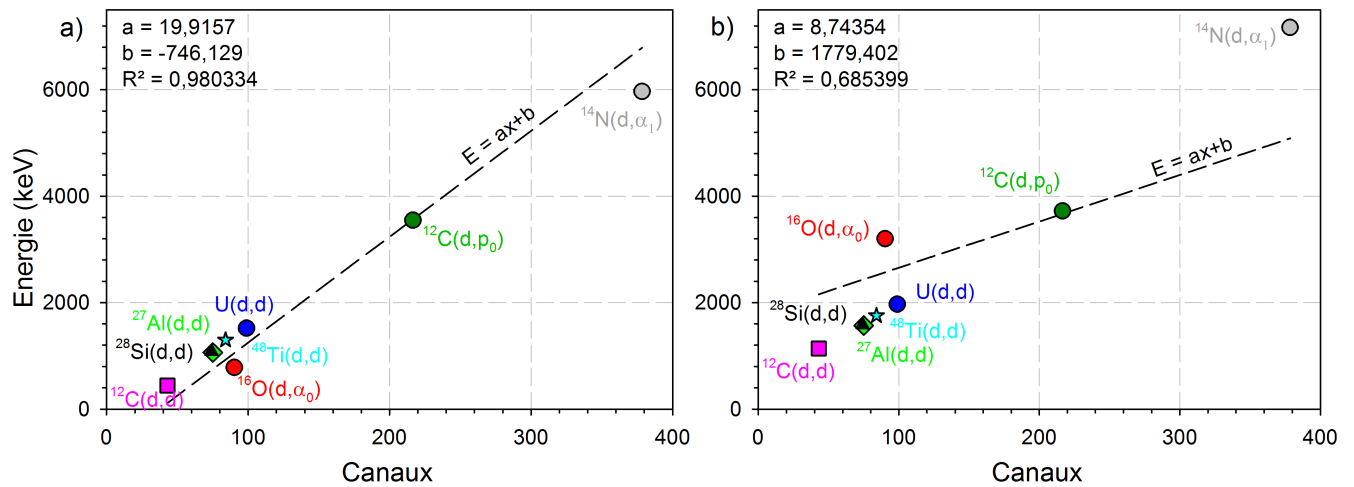


Figure 3.17 – Calibration pour une épaisseur de filtre de a) 10  $\mu\text{m}$  et b) 0  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de  $R^2$  sont données pour les signaux  $\text{U}(d,d)$ ,  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  et  $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ .

se dégrade considérablement. En faisant tendre le coefficient de corrélation de la droite de calibration vers 1 sur les signaux d'intérêt, l'épaisseur du filtre a été déterminée comme étant équivalente à 7,64  $\mu\text{m}$  de Si pur. La droite de calibration effectivement utilisée est présentée sur la figure 3.18, et montre un très bon ajustement de l'ensemble des points. La précision obtenue pour l'épaisseur du détecteur à partir de la précision de la calibration provient d'un processus d'optimisation et a été réduite à trois chiffres significatifs pour l'épaisseur du détecteur.

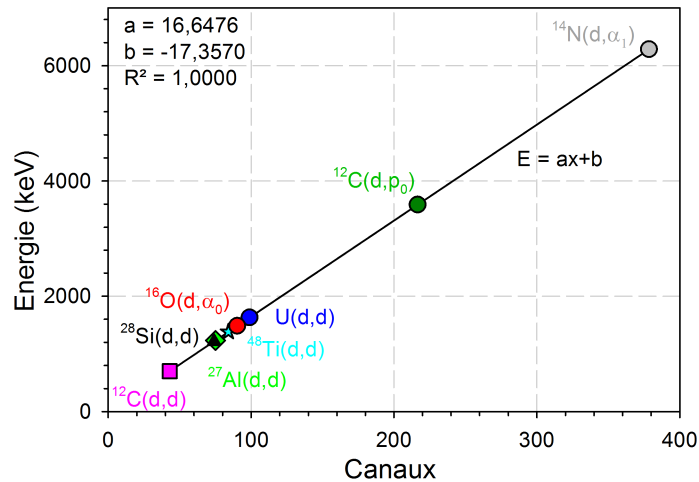


Figure 3.18 – Calibration en énergie pour le dispositif télescope utilisant un filtre de 7,64  $\mu\text{m}$ . La valeur de  $R^2$  sont données pour les signaux  $\text{U}(d,d)$ ,  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  et  $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ .

### 3.5.3 Caractéristiques des détecteurs

Pour pouvoir exploiter les expériences, l'épaisseur active du détecteur doit être connue (ou encore l'épaisseur totale du détecteur frontal si deux détecteurs en configuration télescope sont utilisés) car elle

conditionne l'énergie de certains des signaux d'intérêt  $U(d,d)$ ,  $^{12}C(d,p_0)$  et  $^{16}O(d,\alpha)$ . De plus, la résolution en énergie du détecteur qui collecte les spectres simulés par SimNRA doit être connue car elle va impacter directement l'étalement des différents signaux.

Concernant l'épaisseur du filtre lors de l'utilisation d'un télescope avec sélection du signal alpha sur le détecteur arrière, elle est déterminée lors de l'étape de calibration en énergie (voir partie précédente 3.5.2). En revanche, dans les autres configurations, elle est fixée en simulant par SimNRA la position du signal  $^{12}C(d,p_0)$  qui est écrété, les protons étant transmis à travers les détecteurs d'intérêt. Pour réaliser cette simulation, il faut que les paramètres de calibration a et b des chaînes d'acquisition correspondantes aient été déterminés au préalable. Un exemple de cet ajustement est indiqué sur la figure 3.19 suivante, et l'ajustement réalisé permet d'estimer l'épaisseur active du détecteur à  $58\ \mu m$  de silicium pur.

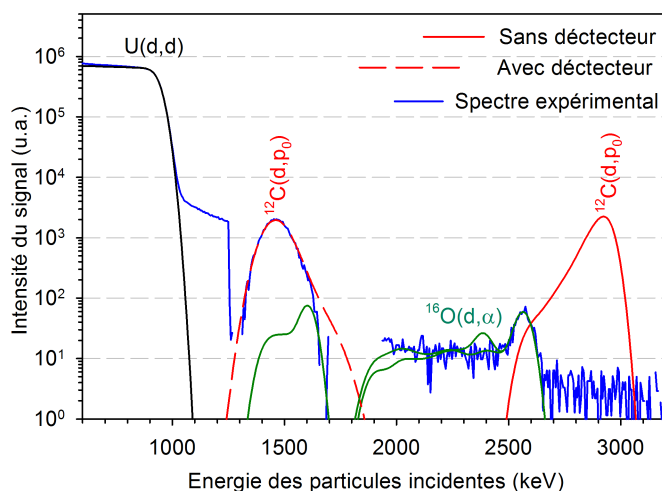


Figure 3.19 – Simulation avec le logiciel SimNRA des signaux  $U(d,d)$ ,  $^{12}C(d,p_0)$  et  $^{16}O(d,\alpha)$  avec et sans détecteur de faible épaisseur active fixée à  $58\ \mu m$ .

La résolution en énergie est quant à elle ajustée en reproduisant la pente du front du signal  $U(d,d)$  très intense avec SimNRA. En effet, si la résolution en énergie de la méthode était parfaite (0 keV), le signal de surface devrait en théorie chuter de façon abrupte (indépendamment des éventuels effets de canalisation du faisceau incident dans le matériau cible). La dispersion en énergie des signaux spectraux, qui résulte ici principalement des résolutions relativement médiocres des détecteurs spéciaux utilisés, va étaler ce front et ces deux paramètres sont liés. Une illustration de l'influence de la résolution sur le front du spectre en énergie des deutons rétrodiffusés a déjà été présenté avant (voir partie 3.4.2.1).

### 3.5.4 Choix des sections efficaces

La simulation des signaux expérimentaux nécessite d'avoir accès aux valeurs des sections efficaces des réactions nucléaires qui doivent avoir été mesurées dans des conditions similaires aux expériences de cette étude. Elles sont disponibles sur la base de données de l'AIEA appelée IBANDL (Ion Beam Analysis Nuclear Data Library : <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>).

### 3.5.4.1 Sections efficaces disponibles pour un angle moyen de détection de 170°

Plusieurs sections efficaces ont été publiées à des angles de diffusion proches de 170° pour la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  [Seiler et al., 1963], [Kim et al., 1964], [Amsel, 1964]. Elles sont présentées en Figure 3.20.

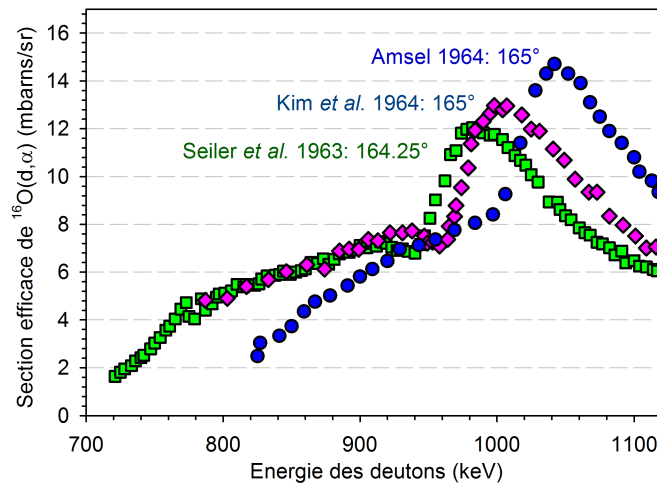


Figure 3.20 – Sections efficaces de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  pour un angle de détection proche de 170°, en dessous de 1,1 MeV.

L'énergie des ions incidents utilisés pour la campagne d'expérience réalisée à cet angle de diffusion étant de 960 keV (voir partie 3.4.2.1), les données obtenues par Amsel [Amsel, 1964] et Kim et al. [Kim et al., 1964] qui présentent peu de points de mesure pour des énergies inférieures à 1 MeV ne sont pas les plus adaptées pour les simulations. C'est pourquoi la section efficace proposée par Seiler et al. [Seiler et al., 1963] à 164,25° a été choisie et utilisée. De plus, c'est également la section efficace qui s'étend le plus vers les basses énergies, les mesures ont en effet été réalisées jusqu'à 720 keV.

Il est peu vraisemblable que les différences très importantes existant entre les sections efficaces publiées soient expliquées par les faibles différences de valeur d'angle. Le niveau de confiance dans ces données n'est pas élevé, si bien qu'un taux d'incertitude important de 10 % (en lien avec la dispersion moyenne constatée sur les sections) a été reporté sur les concentrations d'oxygène mesurées par la suite. Cette erreur a été systématiquement reportée sur l'ensemble des résultats à titre conservatif, indépendamment de la configuration expérimentale utilisée. De nouvelles mesures de cette section efficace seraient à prévoir pour s'affranchir de cette source d'erreur, qui reste l'incertitude prépondérante dans notre étude. Néanmoins, il est important de noter que la section efficace choisie [Seiler et al., 1963] reproduit très bien le spectre expérimental d'un échantillon d' $\text{UO}_2$  stœchiométrique analysé dans les mêmes conditions que les échantillons d'UC.

Pour conforter le choix effectué, un profil de concentration a été déterminé en utilisant la section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  proposé par Amsel [Amsel, 1964] et a ainsi été comparé avec le profil de concentration résultant de l'utilisation de la section efficace de référence de Seiler et al. [Seiler et al., 1963]. Cette comparaison est montrée en Figure 3.20 [Martin et al., 2014]. En proche surface, Les deux profils restent dans les 10 % d'erreur estimés. En revanche, cela devient différent à partir de 0,5  $\mu\text{m}$  en profondeur car les différences dans les sections efficaces augmentent quand l'énergie des ions incidents diminue (Cf.



Figure 3.20). Les concentrations d' $^{16}\text{O}$  remontent étrangement en queue de profil lorsque la section d'Amsel est utilisée, alors qu'aucune explication physique ne peut être apportée pour expliquer un tel phénomène. Cela suggère que la section proposée par Amsel [Amsel, 1964] est probablement moins précise à basse énergie que celle qui a été choisie [Seiler et al., 1963].

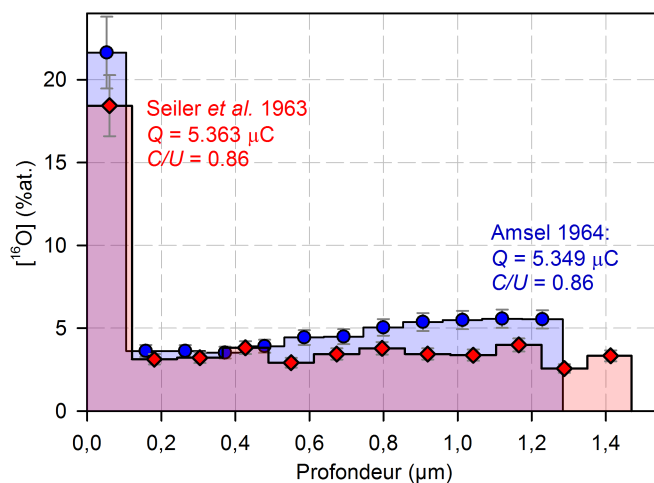


Figure 3.21 – Profils de concentration en oxygène déduits de la section efficace de Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963] et Amsel [Amsel, 1964].

La section efficace de la réaction  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  semble être peu dépendante de l'angle de détection comme présenté en Figure 3.22. La section efficace proposée par Balin *et al.* [Balin et al., 1982] mesurée à  $165^\circ$  a été utilisée. Les sections efficaces des réactions  $^{16}\text{O}(d,p_0)$  et  $^{16}\text{O}(d,p_1)$  ont également été nécessaires du fait de leur chevauchement respectif avec les réactions  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  et  $^{12}\text{C}(d,p_0)$ . Les sections utilisées ont été mesurées à  $165^\circ$  par Amsel *et al.* [Amsel and Samuel, 1967] et Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963].

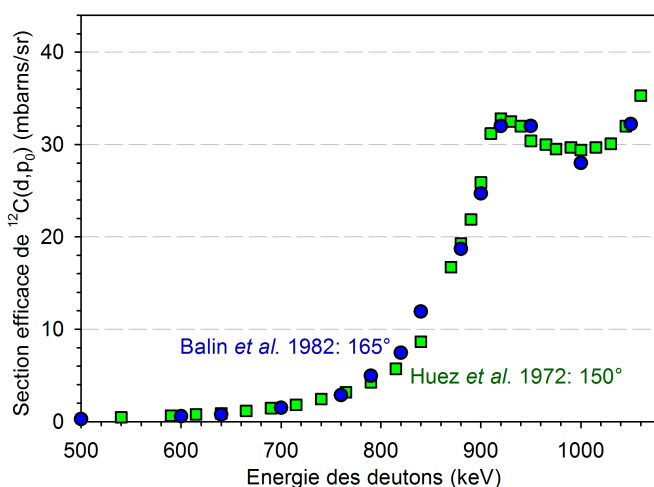


Figure 3.22 – Sections efficaces de la réaction  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  pour un angle de détection de  $150^\circ$  et  $165^\circ$ , en dessous de 1,1 MeV.

La section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(d,p_0)$  a été mesurée par Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963], Davison *et al.* [Davison et al., 1970] et Kim *et al.* [Kim et al., 1964]. Les mêmes auteurs ([Seiler et al., 1963], [Davison

et al., 1970] et [Kim et al., 1964]) ont publié leur mesure de la section efficace de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$  ainsi que Amsel *et al.* [Amsel et al., 1971]. Pour les deux réactions, les mesures de Davison *et al.* [Davison et al., 1970] ont été réalisées à trop haute énergie par rapport aux conditions expérimentales de cette étude. Pour la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$ , c'est la section efficace mesurée par Seiler *et al.* [Seiler et al., 1963] qui a été retenue par homogénéité avec la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ . Par contre, pour la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$ , ce sont les mesures d'Amsel *et al.* [Amsel et al., 1971] qui ont été choisies car les données sont disponibles pour des énergies plus basses.

Seuls Colaux *et al.* [Colaux et al., 2007] ont publié des mesures de section efficace pour les réactions  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_0)$  et  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_1)$ .

### 3.5.4.2 Sections efficaces disponibles pour un angle moyen de détection de $135^\circ$

Les sections efficaces de seulement deux réactions ont été publiées à un angle de diffusion de  $135^\circ$  pour la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  par Amsel [Amsel, 1964] et Debras et Deconninck [Debras and Deconninck, 1977], elles sont présentées en Figure 3.23. Pour une énergie de 970 keV, les deux sections efficaces sont disponibles. Un décalage en énergie est observé entre les sections efficaces. Ce shift en énergie a déjà été observé lors de mesures de la section efficace de la même réaction nucléaire pour un angle de détection de  $165^\circ$  (Cf. Figure 3.20). C'est pourquoi la section proposée par Debras et Deconninck [Debras and Deconninck, 1977] a été choisie pour les mesures à 970 keV. A 2025 keV, seule la section efficace mesurée par Amsel [Amsel, 1964] est disponible, et a donc été utilisée.

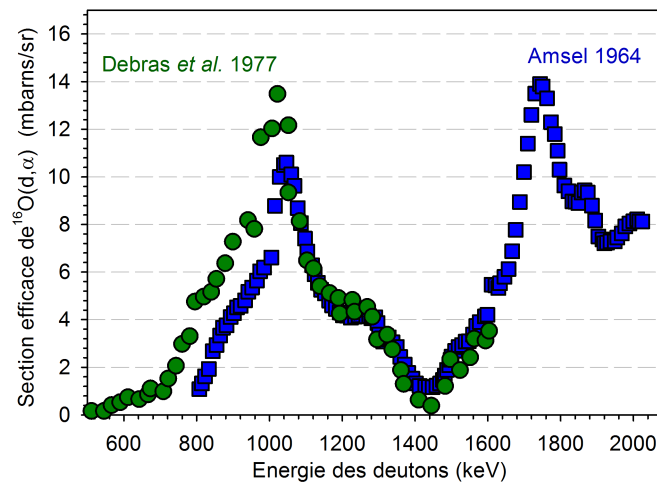


Figure 3.23 – Section efficaces de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  pour un angle de détection de  $135^\circ$ .

Pour la réaction du carbone  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$ , cinq sections efficaces ont été publiées par Kokkoris *et al.* [Kokkoris et al., 2006], Csedreki *et al.* [Csedreki, accepted], Jarjis [Jarjis, 1979], Pacheco *et al.* Pacheco de Carvalho and Reis [2008] et Debras et Deconninck [Debras and Deconninck, 1977]. Elles sont présentées en Figure 3.24. La section proposée par Kokkoris *et al.* [Kokkoris et al., 2006] n'est pas mesurée pour des énergies plus basses que 890 keV. Deux sections efficaces proposées par Jarjis [Jarjis, 1979] et Debras *et al.* [Debras and Deconninck, 1977] sont très similaires et proposent un bon échantillonnage de points de mesure. La section efficace proposée par Debras *et al.* [Debras and Deconninck, 1977] a été utilisée, pour

une énergie de 970 keV, dans un souci d'homogénéité de la source des sections efficaces utilisées.

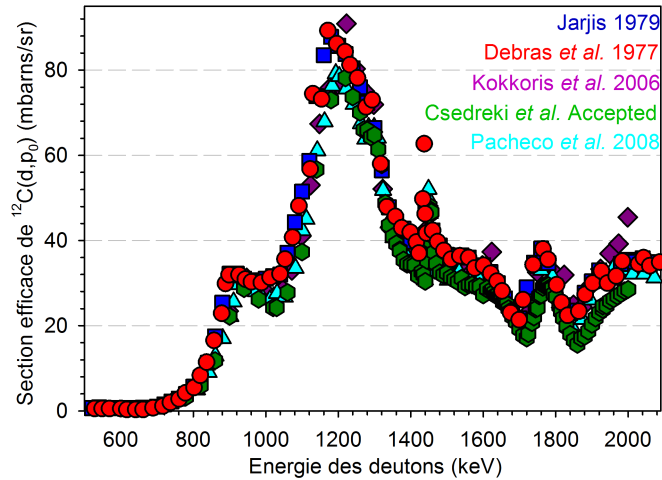


Figure 3.24 – Section efficace de la réaction  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  pour un angle de détection proche de  $135^\circ$ .

Pour une énergie de 2025 keV, les sections efficaces proposées par Kokkoris *et al.* [Kokkoris *et al.*, 2006] et Csedreki *et al.* [Csedreki, accepted] sont directement exclues car elles n'ont été mesurées que jusqu'à 2000 keV. La section proposée par Pacheco *et al.* [Pacheco de Carvalho and Reis, 2008] présente un décalage en intensité systématique, elle a également été écartée. Il reste les deux sections efficaces proposées par Jarjis [Jarjis, 1979] et Debras et Deconninck [Debras and Deconninck, 1977] qui sont très similaires. La section de Debras et Deconninck a été sélectionnée pour garder une unité dans le choix des sections utilisées pour la configuration expérimentale avec le télescope Ortec.

Concernant la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$ , seuls Debras et Deconninck [Debras and Deconninck, 1977] ont publié une section efficace. Ce sont donc ces sections qui ont été choisies. Pour la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$  deux sections efficaces ont été publiées par Debras et Deconninck [Debras and Deconninck, 1977] et Jarjis [Jarjis, 1979]. Le choix s'est porté sur les mesures de Debras *et al.* [Debras and Deconninck, 1977] car peu de différences sont observées entre les deux auteurs et ainsi l'ensemble des réactions de l'oxygène sont simulées avec des travaux d'un même auteur. Pour les réactions  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_0)$  et  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_1)$ , seule une section efficace est disponible dans chaque cas. Elles sont proposées par Colaux *et al.* [Colaux *et al.*, 2007].

#### 3.5.4.3 Sections efficaces disponibles pour un angle moyen de diffusion de $150^\circ$

La section efficace utilisée pour la simulation de la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$  est celle publiée par Jiang *et al.* [Jiang *et al.*, 2003]. En effet, pour une valeur d'énergie incidente de 950 keV, elle est la seule disponible à un angle de diffusion moyen de  $150^\circ$ .

Plusieurs auteurs ont mesuré la section efficace de la réaction  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  [Kokkoris *et al.*, 2006], [Jarmie and Seagrope, 1957], [Jiang *et al.*, 2005], [Lennard *et al.*, 1991] et [Huez *et al.*, 1972]. L'ensemble des données publiées sont similaires (Cf. figure 3.25) et celles proposées par Huez *et al.* sont définies à partir de 700 keV. C'est donc cette section efficace qui a été choisie.

Concernant la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$ , une seule section efficace a été mesurée à  $150^\circ$  entre 700 et 950 keV, c'est celle proposée par Gurbich et Molodstov [Gurbich and Molodtsov, 2004] qui a été choisie.

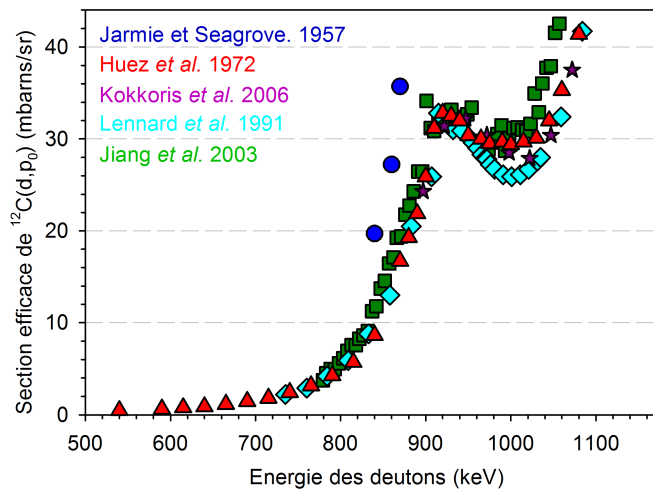


Figure 3.25 – Section efficaces de la réaction  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  pour un angle de détection proche de  $150^\circ$ .

Pour la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$ , plusieurs auteurs ont publié des sections efficaces [Gurbich and Molodtsov, 2004], [Jiang et al., 2003], [Karabash et al., 1988] et [Lennard et al., 1989]. Les différences entre les mesures n'étant pas importantes, la section efficace proposée par Gurbich et Molodtsov [Gurbich and Molodtsov, 2004] a été choisie par souci d'homogénéité avec la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)$ .

Enfin, pour les réactions  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_0)$  et  $^{13}\text{C}(\text{d},\alpha_1)$ , seul Colaux *et al.* [Colaux et al., 2007] les ont mesuré à  $150^\circ$ .

### 3.5.5 Composition des zones analysées

Pour le traitement des données, un matériau modèle multicouche est utilisé. La composition est ajustée en comparant les résultats de la simulation avec des données expérimentales. Dans le cas de cette étude, pour l'analyse de l'oxygène dans des échantillons de carbure d'uranium, il est nécessaire de simuler les trois signaux provenant des réactions  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ ,  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  et  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  car le trajet des particules dans le matériau va dépendre aussi de la composition du carbure (stœchiométrie). Trois inconnues sont à déterminer, elles sont liées à l'échantillon analysé mais également aux conditions expérimentales. En ce qui concerne l'échantillon, les deux paramètres qui décrivent la composition élémentaire - le profil d'oxygène, noté  $f$ , et la stœchiométrie, renseignée par le rapport  $\text{C}/\text{U}$  - sont des inconnues. Le rapport  $\text{C}/\text{U}$  est présumé quasi-constant dans les premiers microns sous la surface des échantillons, malgré que le coefficient de diffusion des éléments carbone et uranium à l'ambiante ne soit pas très faible. En effet, Manara *et al.* [Manara et al., 2012] reportent une valeur de l'ordre de  $1.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour la diffusion de l'uranium dans l'UC avec 130 ppm d'impuretés métalliques à  $1027^\circ\text{C}$ . Cette hypothèse ne pourra pas être vérifiée du fait de la médiocre résolution en profondeur sur le carbone, étant donné le faible pouvoir d'arrêt des protons de quelques MeV provenant de la réaction  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$ . La dernière inconnue est directement liée à des incertitudes expérimentales. La quantité de deutons entrant en collision avec l'échantillon n'est *a priori* pas mesurée précisément et de plus la réponse à cette sollicitation, qui s'opère via la section efficace des réactions, n'est pas toujours très précisément connue (voir partie 3.4.2.1). C'est pourquoi la charge d'analyse, notée  $Q$ , est considérée comme une inconnue.

La détermination de la composition des échantillons peut donc être vue comme la résolution d'un système de trois équations implicites (*i.e.* la simulation SimNRA simultanée des trois signaux d'intérêt  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ ,  $^{12}\text{C}(\text{d},p_0)$  et  $\text{U}(\text{d},\text{d})$ ) à trois inconnues ( $f$ ,  $C/U$  et  $Q$ ). Un algorithme itératif a été appliqué afin de converger vers une solution acceptable pour les trois valeurs  $f$ ,  $C/U$  et  $Q$  [Martin et al., 2014].

Dans la première étape de l'algorithme, le matériau est considéré comme exempt d'oxygène. Ensuite, il convient de reproduire les signaux des deux réactions  $^{12}\text{C}(\text{d},p_0)$  et  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  par ajustement du rapport  $C/U$  et de la charge d'analyse  $Q$ . Le rapport des intégrales des deux signaux est ajusté avec le rapport  $C/U$  par dichotomie. La simulation du signal  $^{12}\text{C}(\text{d},p_0)$  est illustrée ici dans le cas de l'utilisation d'un détecteur à faible épaisseur active (cf. partie 3.4.2.1). Elle est ici particulièrement délicate car ce signal apparaît sur le spectre dans la gamme haute énergie de l'empilement. L'empilement à haute énergie peut être considéré comme une fonction linéaire décroissante de l'énergie [Martin et al., 2014], il a donc été possible de le simuler et ainsi d'isoler le signal  $^{12}\text{C}(\text{d},p_0)$ , comme cela est montré en Figure 3.26. Cet empilement n'intervient pas dans le cas de la présence d'éléments plus légers. En effet, un échantillon de TiC a été analysé avec ce même dispositif à faible épaisseur de détection active et la réaction  $\text{Ti}(\text{d},\text{d})$  ne nécessite pas de faire une soustraction comme le montre la Figure 3.27. De même le signal  $^{16}\text{O}(\text{d},p_1)$  a également été simulé et soustrait du spectre total pour obtenir le signal correspondant seulement au carbone. Cette contribution est relativement faible et représente moins de 2% du signal carbone intégré dans la région d'intérêt. D'autre part, du fait de la présence d'éléments radioactifs, lors de l'analyse des échantillons, des signaux correspondant à la décroissance alpha de l'uranium (provenant principalement des isotopes 238 et 234) sont également détectés et créent un fond continu  $J$ . Cette contribution doit également être soustraite afin de ne pas surestimer les teneurs en oxygène dans les échantillons.

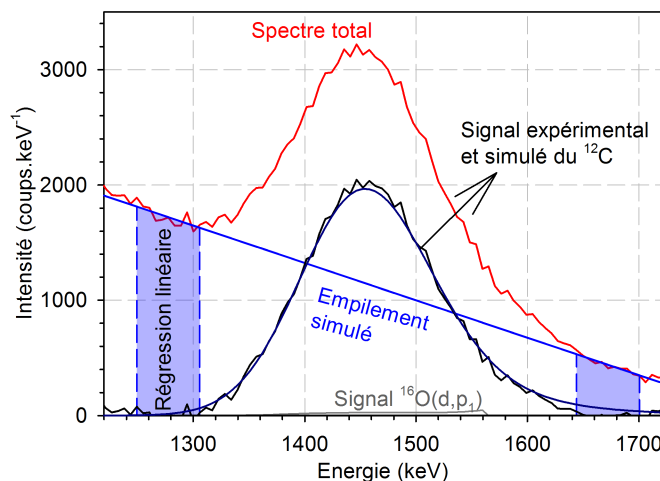


Figure 3.26 – Extraction - par soustraction de l'empilement - et simulation du signal expérimental  $^{12}\text{C}(\text{d},p_0)$ .

Une fois ce rapport  $C/U$  déterminé, la charge d'analyse  $Q$  est recherchée par simulation du signal  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  (amplitude) en particulier. En effet, le nombre de deutons rétrodiffusés provenant de la surface des échantillons de carbure d'uranium peut être considéré comme un bon indicateur interne de la charge d'analyse, puisque que les sections efficaces de rétrodiffusion Rutherford sont bien connues (collisions élastiques). Des exemples de la simulation du front  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  à différents stades de l'algorithme sont indiqués sur la figure 3.28.a. Il est à noter que les logiciels de simulation classiquement utilisés dans la communauté des faisceaux

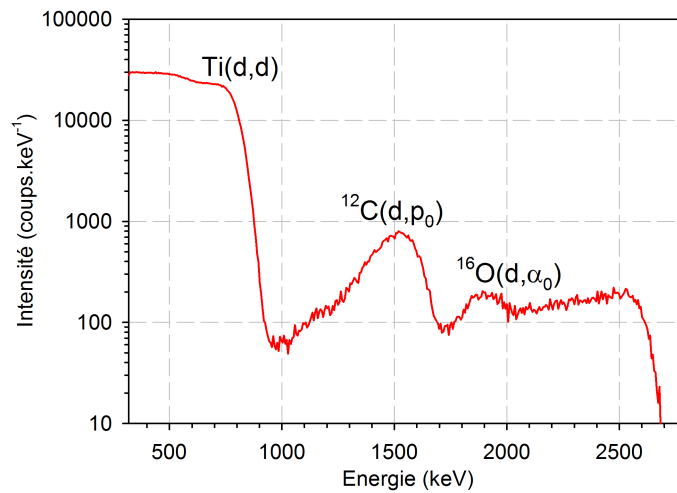


Figure 3.27 – Exemple d'un spectre de TiC analysé avec un dispositif à faible épaisseur de détection active ne montrant pas d'empilement lié à la réaction  $\text{Ti}(d,d)$ .

d'ions sont connus pour mal reproduire les signaux RBS des deutons rétrodiffusés par des éléments lourds comme l'uranium, si bien que l'effort de simulation a été porté sur le signal de surface de l'uranium.

L'étape suivante est de déterminer le profil d'oxygène en profondeur,  $f$  qui permet de reproduire via SimNRA le signal expérimental de la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  en utilisant le rapport  $C/U$  et la charge  $Q$  déterminés auparavant. Pour cela, un matériau modèle constitué de plusieurs couches de composition homogène est généré et introduit dans le logiciel SimNRA. L'épaisseur des couches est déterminée à partir de la résolution en profondeur de la technique, qui est déterminée à partir de l'incertitude associée à la détermination de la profondeur à laquelle les éléments sont détectés [Martin et al., 2009]. La résolution en profondeur a été calculée avec le logiciel RESNRA [Martin et al., 2007] (voir partie 3.3.1).

La présence d'oxygène dans le matériau, bien que ce soit un élément léger, modifie de manière non négligeable le pouvoir d'arrêt des ions incidents du fait de sa concentration élevée. Il est donc nécessaire de simuler à nouveau les signaux  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  et  $\text{U}(d,d)$  en considérant cet oxygène pour déterminer de nouveaux  $C/U$  et  $Q$ . Ceux-ci prennent en effet différentes valeurs au fur et à mesure des itérations successives de l'algorithme, ce qui indique que la présence d'oxygène dans les échantillons d'UC induit des changements dans l'estimation de la charge d'analyse et de la stœchiométrie. Cela est illustré sur la figure 3.28.

Ces nouvelles valeurs de  $C/U$  et  $Q$  permettent de redéterminer un nouveau profil d'oxygène. C'est en enchainant les étapes de détermination de  $C/U$  et  $Q$  d'une part, et de profil d'oxygène  $f$  d'autre part, que l'algorithme itératif permet de converger vers une solution cohérente qui permet de simuler simultanément les signaux  $^{12}\text{C}(d,p_0)$ ,  $\text{U}(d,d)$  et  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ . La convergence est atteinte lorsque deux itérations successives donnent des valeurs quasiment identiques. Cette procédure est schématisée en Figure 3.29, également présentée dans l'article [Martin et al., 2014] présentant la méthodologie mise en place.

Comme le  $^{13}\text{C}$  est naturellement présent à hauteur de 1,1 at.% de  $^{13}\text{C}$ , un faible signal  $^{13}\text{C}(d,\alpha)$  a été soustrait du spectre total afin d'obtenir le signal oxygène  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ . Comme les échantillons d'UC analysés comportent de fortes quantités d'oxygène à la surface, la différence entre la simulation du signal  $^{13}\text{C}(d,\alpha)$  et celle signal  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  est au minimum de deux ordres de grandeurs. Le signal  $^{13}\text{C}(d,\alpha)$  est même inférieur

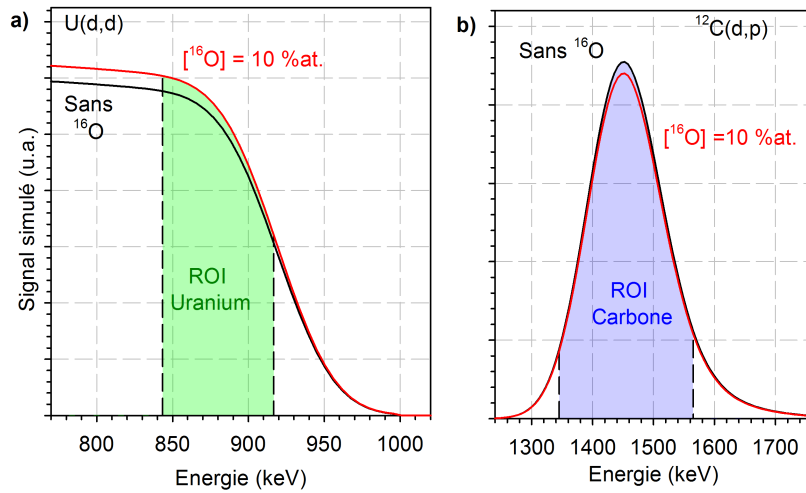


Figure 3.28 – Simulations SIMNRA du signal U(d,d) (a) et du signal  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  (b) dans un échantillon d'UC pur présentant un C/U de 1,040. Le signal d'un échantillon d'UC pur (en noir) est comparé au signal d'un échantillon contenant 10 at.% d'oxygène (en rouge).

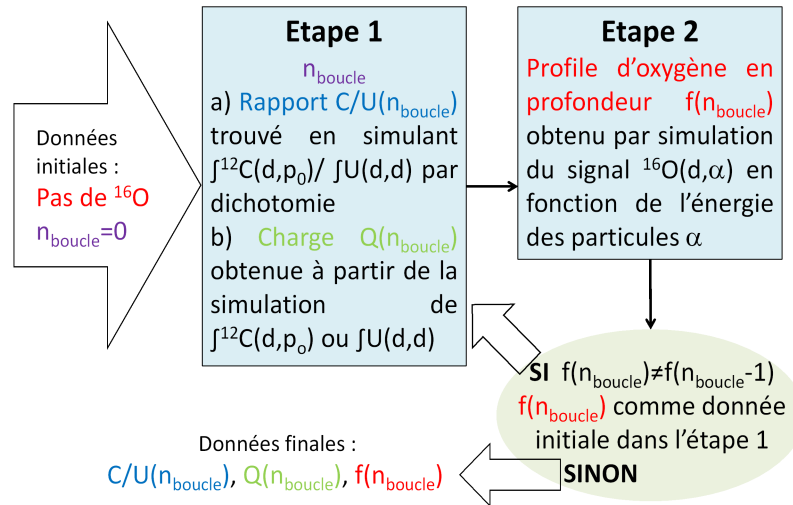


Figure 3.29 – Schéma de l'algorithme itératif mis en place pour simuler des signaux  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ ,  $^{12}\text{C}(d,p_0)$  et U(d,d) avec  $n_{boucle}$  correspondant au nombre d'itérations commençant à 0.

au bruit de fond, dont la source principale est la désintégration  $\alpha$  de l' $^{238}\text{U}$  (voir annexe J). Lors de la détermination des profils d'oxygène en profondeur, la contribution  $^{13}\text{C}(d,\alpha)$  a tout de même été prise en compte, comme cela est montré en Figure 3.30.

La Figure 3.31 montre l'évolution du profil d'oxygène après chaque itération dans le cas de l'utilisation d'un dispositif à faible épaisseur de détection à  $170^\circ$ . Le nombre maximal d'itération a été de quatre avec une différence  $\chi^2$  relative entre les profils des deux itérations successives III et IV inférieure à 0,01. C'est le critère de convergence qui a été appliqué pour stopper l'algorithme, en vérifiant que les différences relatives de C/U et de Q sont également en-deça de 1%. Il est important de mentionner que ce traitement a nécessité un ajustement manuel des concentrations en  $^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}$  et U dans chacune des couches de matériau simulé à chaque étape de l'algorithme, ce qui représente un travail considérable.

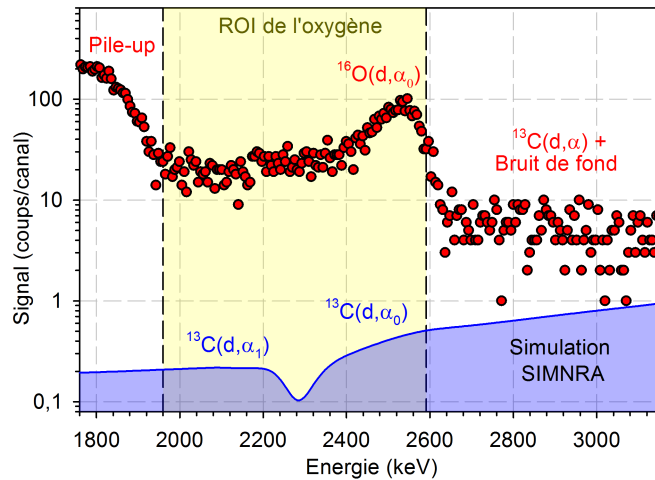


Figure 3.30 – Simulation du spectre expérimental de l'oxygène correspondant à la réaction  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ .

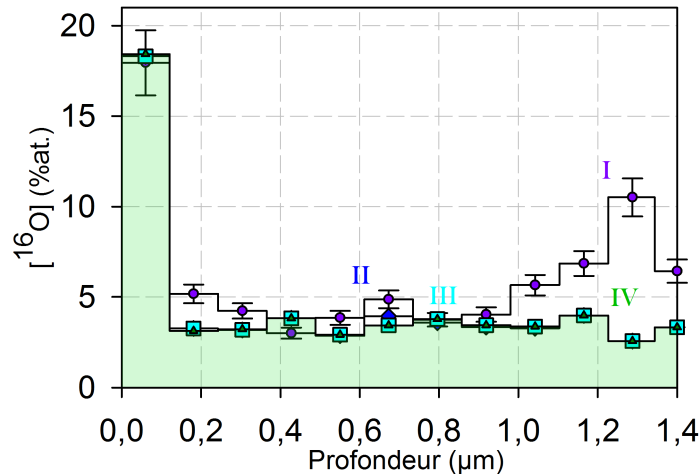


Figure 3.31 – Evolution d'un profil de concentration en oxygène lors de chaque itération de l'algorithme de traitement dans le cas de l'utilisation d'un dispositif à faible épaisseur de détection à  $170^\circ$ .

Une fois convergée, la charge d'analyse déterminée pour cet échantillon a été estimée à  $10,727 \mu\text{C}$ , alors qu'elle a été mesurée à  $16,389 \mu\text{C}$ . De nombreuses différences ont en général été constatées comme l'indique le tableau 3.1 ci-dessous, ce qui révèle un problème d'écoulement des charges du faisceau de l'échantillon vers le dispositif de mesure (voir partie 3.4.2.1). Pour remédier à ce problème, il faudrait tout d'abord améliorer le contact électrique entre l'échantillon et le dispositif de mesure qui doit être défaillant vue l'ampleur des écarts constatés. De plus, pour améliorer la précision des mesures de charge, un dispositif de calibration comprenant une cage de Faraday et un doigt tournant interceptant en cours d'analyse une partie du faisceau incident tel qu'il est mis en œuvre au CEMHTI [Martin, 2007] constitue une perspective d'amélioration intéressante de la ligne.

Des profils de concentration en oxygène obtenus dans chacune des configurations mises en œuvre sont comparés sur la figure 3.32 et la profondeur sondée et la résolution en profondeur sont indiquées dans le tableau 3.2. L'utilisation de deux détecteurs en configuration télescope avec acquisition des alpha sur le



Nom de l'échantillon	Ratio C/U de la zone analysée	Temps d'analyse	Temps mort (%)	Charge mesurée ( $\mu\text{C}$ )	Charge estimée ( $\mu\text{C}$ )
F-UC-4/3a	1,050	9h26	3,63	19,275	11,461
F-UC-4/3b	0,857	7h27	12,29	16,389	10,727
F-UC-4/3c	1,015	7h16	3,60	14,657	8,584
F-UC-4/6b	0,866	5h39	4,53	13,879	8,259
F-UC-4/10	0,949	7h56	4,41	15,926	11,426
I-1	0,653	1h24	36,89	1,2155	1,175
I-2-2	0,706	2h23	21,00	2,1257	1,228
I-3	0,737	2h49	38,01	2,4500	2,306
I-4	0,710	4h56	36,62	4,1172	4,017
I-6	0,682	1h49	35,59	1,5257	1,667
I-7	0,664	4h30	24,39	3,184	2,785
II-6	0,641	1h13	38,21	1,0633	0,985
III-3	0,654	2h16	37,86	2,0918	1,837
I-7*	0,385	1h30	8,0	0,5000	0,217
II-6*	0,641	1h13	6,6	0,5099	0,225
I-3**	0,664	5h01	16,89	1,1503	-

Tableau 3.1 – Conditions d'analyse des échantillons d'UC, Les symboles \* et \*\* signalent que les mêmes échantillons ont été analysés dans des configurations différentes.

détecteur arrière permet de travailler avec une énergie de deutons incidents plus élevée (voir partie 3.4.2.3) permet d'atteindre une profondeur sondée plus importante. Le fait que les particules traversent un détecteur frontal n'altère pas la résolution en profondeur. La configuration avec le dispositif à faible épaisseur active de détection à un angle de diffusion de  $150^\circ$  n'offre pas une grande profondeur sondée et la résolution en profondeur est médiocre si on la compare aux autres configurations.

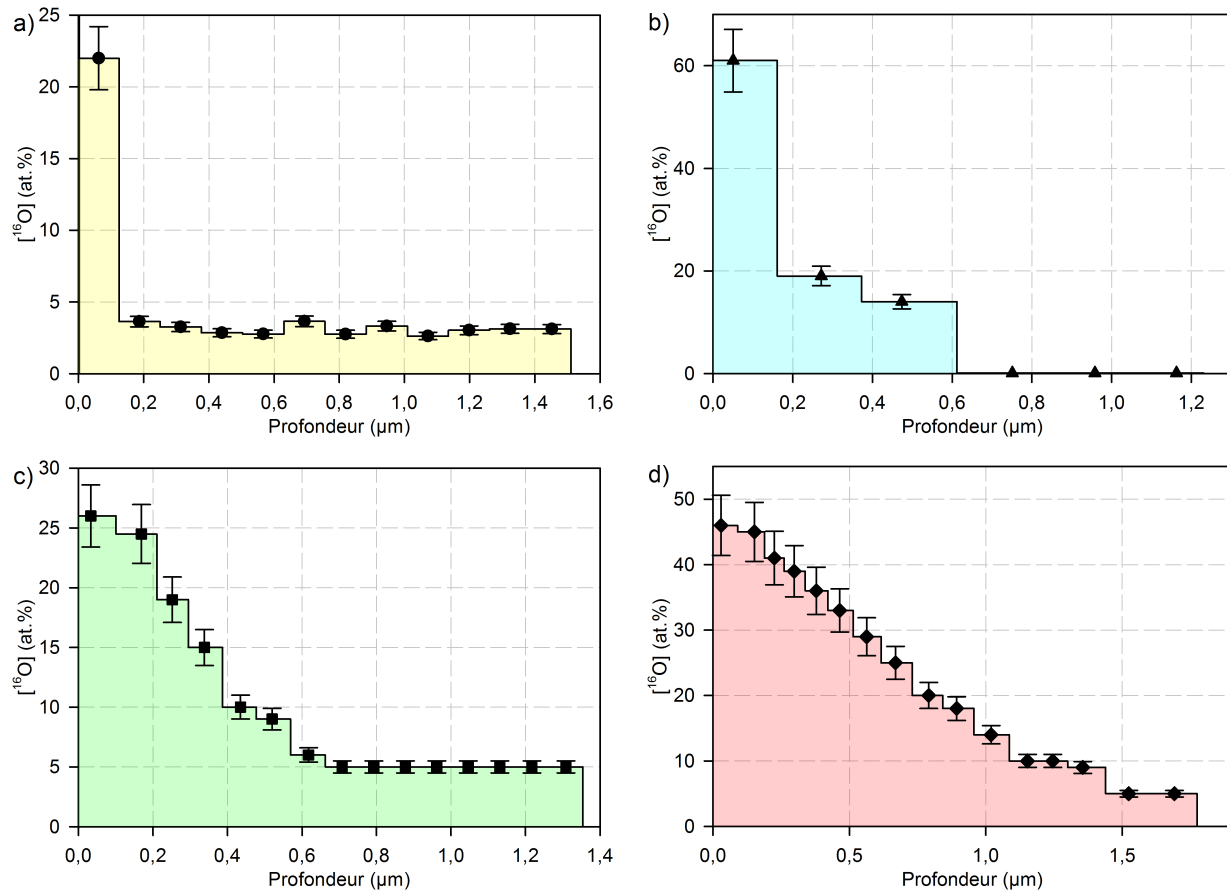


Figure 3.32 – Exemples de profil de concentration en oxygène obtenus dans chacune des quatre configurations.

Il faut enfin noter que dans le cas des échantillons issus du procédé de référence (voir partie 2.2), une concentration en azote de 3 at.% a été intégrée dans la composition des échantillons du fait que cet élément y a été détecté (voir partie 4.3.1).

### 3.5.6 Cartographies

Le balayage du microfaisceau de deutons a été utilisé dans le but de déterminer les distributions en oxygène en 2D (cartographies) à la surface des échantillons. Des carrés de quelques dizaines de micromètres carrés ont été scannés. Les cartographies brutes en oxygène, carbone et uranium ont été obtenues en sommant les coups issus de la détection des particules issues des réactions  $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ ,  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)$  et  $\text{U}(\text{d},\text{d})$  respectivement pour chaque pixel. Les zones spectrales dans lesquelles ces signaux apparaissent sont appe-

Configuration	Angle de diffusion	Profondeur sondée (mm)	Résolution en profondeur (nm)
Faible épaisseur active de détection	170 °	1,333	120
Faible épaisseur active de détection	150 °	1,162	220
Télescope : récupération des alphas sur la fenêtre d'entrée	135 °	1,308	135
Télescope : sélection du signal sur le détecteur arrière	135 °	1,692	120

Tableau 3.2 – Profondeur sondée et résolution en profondeur des différentes configurations mises en œuvre pour des échantillons de densité et soœchiométrie similaires.

lées régions d'intérêt (ROI) de l'oxygène, du carbone et de l'uranium. Les cartographies de concentration d'oxygène ont été estimées en normalisant les cartographies brutes (somme des coups) proportionnellement à leur concentration moyenne respective dans le volume sondé et au nombre de coups moyen par pixel associé. Un exemple de cartographie de concentration en oxygène est montré sur la figure 3.33.a.

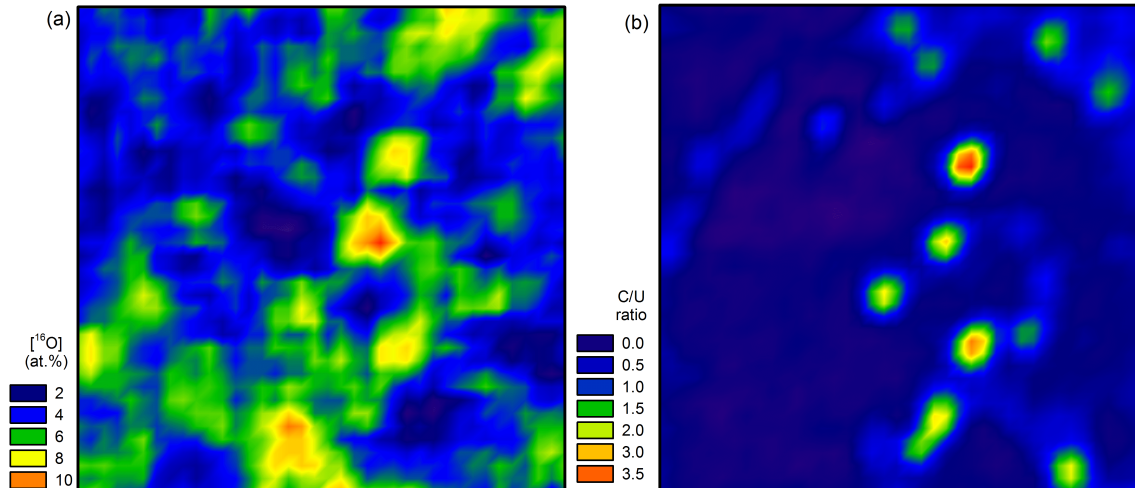


Figure 3.33 – Cartographies en a) oxygène et b) en C/U.

Il est également possible d'évaluer les variations de rapport  $C/U$  à la surface des échantillons à partir des cartographies uranium, ou encore des cartographies de carbone. La Figure 3.34 montre une simulation de l'évolution de la somme des coups sur les ROI carbone et uranium en fonction du rapport  $C/U$ . Le signal carbone est bien plus sensible au rapport  $C/U$  que le signal uranium, mais la dispersion associée à ce signal (faible statistique de 150 coups/pixel) se retrouve sur les cartographies qui sont très bruitées. C'est pourquoi elles ont été tracées à partir du signal  $U(d,d)$  car la réaction de type RBS présente plus de statistique en terme de nombre de coups pour chaque pixel. Un exemple de cartographie en  $C/U$  est présenté en Figure 3.33.b.

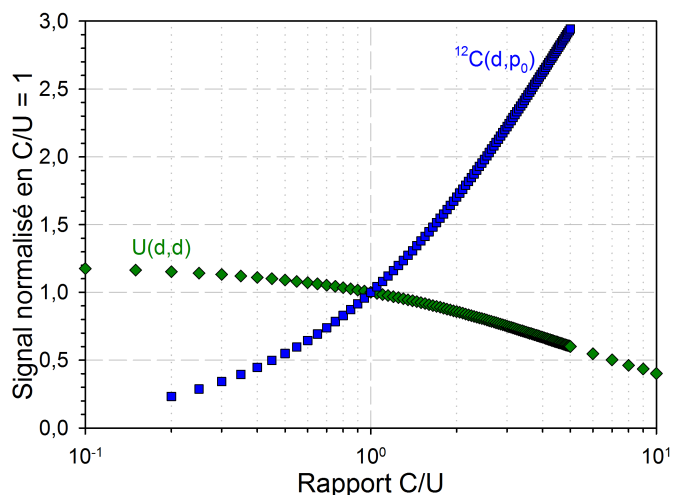


Figure 3.34 – Variations des amplitudes des signaux uranium et carbone en fonction du rapport  $C/U$ , simulées avec SimNRA pour un échantillon.

### 3.6 Conclusions

Parmi les techniques expérimentales qui ont permis de caractériser les échantillons de carbure d'uranium dans le cadre de cette étude, la méthode d'analyse par faisceau d'ions de détermination de la composition de surface (oxydation et stœchiométrie) est nouvelle. Elle repose sur des dispositifs de détection et une procédure de traitement des données particuliers. Les spécialistes du domaine considéraient en effet jusqu'à présent l'analyse de l'oxygène à l'intérieur des matériaux carbonés délicate du fait de la difficulté de distinguer les atomes de carbone des atomes d'oxygène. Différentes configurations expérimentales ont été testées et présentent des caractéristiques différentes en termes de profondeur sondée et de résolution en profondeur principalement. Elles permettent toutes de connaître la composition de la surface analysée en termes de stœchiométrie moyenne et de profil d'oxygène en profondeur (premiers microns). Des incertitudes importantes subsistent parfois concernant les données nucléaires (sections efficaces) des réactions mises en œuvre, et la méthode pourrait gagner en précision si des mesures complémentaires étaient réalisées. Pour l'instant, une erreur de 10 % a systématiquement été appliquée aux concentrations d'oxygène mesurées.

Des détecteurs différents ont été utilisés : un dispositif à faible épaisseur active de détection [Martin et al., 2014], [Raveu et al.] et des appareils constitués de deux détecteurs l'un derrière l'autre appelés télescopes. Ces détecteurs ont tous pour objectif de séparer les signaux NRA de l'oxygène (particules  $\alpha$ ) des protons issus des réactions nucléaires entre les deutons du faisceau incident et les atomes de carbone de la cible. Un des avantages qui peut être tiré d'une configuration en télescope, c'est la possibilité de reconstituer les signaux qui traversent les deux détecteurs (notamment le signal proton du carbone qui se trouve écrété) tout en séparant les différents signaux. Il faudrait pour cela mettre en place une chaîne électronique de sommation entre les deux détecteurs le constituant, cela n'a pas encore été testé. De plus, il faut mentionner que le traitement des différents signaux pourraient être facilités par l'utilisation de chaînes d'acquisition numérique du signal (la discrimination entre protons et alpha pouvant en théorie se faire par rapport à la forme du signal électrique avant qu'il ne soit converti en coup), mais leur développement n'est pas encore tout à fait mature dans le domaine de l'analyse par faisceau d'ions, et celles-ci restent encore

peu répandues.

Le traitement algorithmique des données expérimentales consiste à déterminer le rapport  $C/U$ , le profil d'oxygène ainsi que la charge d'analyse (soit le nombre de particules chargées envoyées pendant l'expérience) en reproduisant via le logiciel SimNRA [Mayer, 1997] les trois signaux spectraux  $^{12}\text{C}(d,p_0)$ ,  $\text{U}(d,d)$  et  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ . Cette procédure itérative est encore manuelle et coûteuse en temps : elle bénéficierait d'une automatisation mais les développements logiciels associés sont *a priori* importants. Il faut également noter que la mesure de la charge d'analyse pourrait être considérablement améliorée par un meilleur contact électrique entre l'échantillon et le dispositif de mesure de charge voire même en mettant en œuvre un dispositif de doigt tournant calibré par cage de Faraday tel qu'il existe au CEMHTI [Martin, 2007]. Une connaissance *a priori* de ce paramètre relâcherait un degré de liberté du problème et offrirait la potentialité de connaître par exemple la teneur en un élément n'ayant pas de signature spectrale, ou encore de réduire d'autres sources d'incertitude expérimentale (sur les caractéristiques géométriques de la configuration expérimentale utilisée par exemple).

Enfin, l'utilisation sur la ligne de l'accélérateur Van De Graaff du CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL d'un faisceau de taille micrométrique a permis d'estimer les variations de teneurs en carbone, uranium et oxygène sur les zones carrées analysées, de quelques dizaines de microns de côté. Les résultats sont reportés sur les cartographies de  $C/U$  et de  $[^{16}\text{O}]$  de ces surfaces. Au-delà de cette étude combustible, il faut enfin noter que cette technique offre des perspectives très intéressantes dans le cadre de l'étude thermodynamique des systèmes oxycarbures en général, et des expériences sur des composés à base de titane et d'hafnium ont déjà été réalisées en collaboration avec le Centre Européen de la Céramique de Limoges (SPCTS).

## **Chapitre 4**

# **Caractérisations des échantillons**



## 4.1 Introduction

Les échantillons de carbure d'uranium étant destinés à mener des études de comportement, le plus grand nombre de caractérisations accessibles ont donc été réalisées. Celles-ci portent sur la composition chimique et structurale des échantillons ainsi que sur leur densité et leurs caractéristiques microstructurales (taille de grain, aspect de la surface). De plus une première expérience de diffusion de l'hélium dans le carbure d'uranium a été réalisée par TDS. L'ensemble des techniques qui ont été mises en œuvre dans le cadre de ce travail sont :

- analyse par réactions nucléaires NRA.
- analyse par désorption thermique TDS.
- analyse par fusion réductrice.
- diffraction des rayons X (en réflexion à l'ambiante et en température, ainsi qu'en transmission sur synchrotron).
- spectroscopie de diffusion Raman.
- spectroscopie Doppler d'annihilation de positons.
- mesures de densité géométrique et par imbibition.
- microscopies optique et électronique à balayage : MEB et EBSD.

L'accès à de très nombreuses techniques d'analyse a nécessité un effort important du fait du caractère radiochimique du matériau étudié et de sa forte affinité avec l'oxygène et l'azote. Les contraintes ont porté sur le conditionnement des échantillons, leur suivi et leur transport. Certaines de ces techniques ont été appliquées dans le laboratoire de fabrication des carbures (CEA/DEC/LCU), sur le centre de Cadarache (CEA/DEC/LEFCA), d'autres sur le centre de Saclay (CEA-CNRS/IRAMIS/LEEL), ou encore au CNRS/CEMHTI et au CNRS/IN2P3/CENBG des campus CNRS d'Orléans et de Bordeaux-Gradignan respectivement, ainsi qu'à l'E.S.R.F de Grenoble. La méthode d'analyse par faisceaux d'ions a fait l'objet d'une description détaillée du fait qu'elle a été développée récemment dans le cadre de ce travail (voir chapitre 3). Les autres configurations expérimentales mises en œuvre seront décrites au cours de cette partie en préliminaire à la présentation des résultats correspondants.

Les échantillons issus des deux types de fabrication réalisés, de référence et dans l'installation BÀGCARA (voir parties 2.2 et 2.3), ont ainsi été comparés notamment vis-à-vis des teneurs en oxygène qui y sont présentes. Bien que BÀGCARA ait eu pour vocation de les réduire, il semble que le carbure d'uranium de grande pureté est bien plus sensible à l'oxydation lors des passages sous air, auxquels ils sont inévitablement soumis lors de leur analyse. Les concentrations en oxygène mesurées dans ces échantillons sont au final plus importantes. Un test de diffusion de l'hélium a néanmoins été réalisé, cet élément étant produit en quantités importantes dans le combustible mixte (U,Pu)C en réacteur à neutrons rapides.



## 4.2 Caractérisation structurale

### 4.2.1 Composition en phases

#### 4.2.1.1 Suivi de la synthèse par carbothermie par DRX à haute température

Pour étudier la formation du carbure par carbothermie (cf. partie 2.7.2), une analyse DRX en réflexion a été réalisée au CEA/DEC/LEFCA sur un mélange de poudres d' $\text{UO}_2$  et de carbone graphite porté à haute température. Un ruban en molybdène, sur lequel l'échantillon pulvérulent est déposé, a été chauffé *in-situ* par effet Joule. Un thermocouple est fixé au contact du ruban afin d'en contrôler la température par un dispositif de régulation P.I.D. Afin de garantir la fiabilité de la mesure de température il a été nécessaire de réaliser ce test de carbothermie sous 1 bar d'hélium absolu. Les analyses DRX sont effectuées sur un diffractomètre de marque Bruker, modèle D8, en géométrie de Bragg-Brentano, schématisée en Figure 4.1. Les mesures consistent à détecter les interférences entre des rayons diffractés du faisceau d'analyse (constitué des raies d'émission  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ).

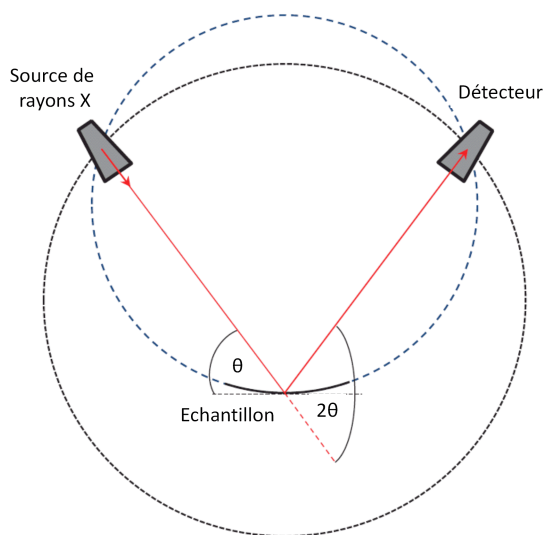


Figure 4.1 – Schéma de la géométrie de Bragg-Brentano.

La montée en température jusqu'à 1700 °C est effectuée par étapes : tous les 100 °C, l'acquisition du diffractogramme s'est déroulée lors d'un palier isotherme de 20 minutes environ pour garantir la même température pour toute la durée du balayage angulaire. L'échantillon de poudres est ensuite resté pendant 4 heures à 1750 °C. La descente en température a été également réalisée par étapes, néanmoins par pas de 200 °C. L'historique de températures lors de cet essai est présenté figure 4.2.

Les diffractogrammes en  $\theta$ - $2\theta$  peuvent être représentés les uns à la suite des autres soit en fonction du temps, soit de la température. Le graphique obtenu permet de visualiser l'évolution de la position et de l'intensité des différents pics de Bragg et donc l'évolution des phases au cours du traitement thermique. La figure 4.3 montre l'évolution du signal : les pics de Bragg sont ici vus de dessus. Leur intensité est représentée par une échelle de couleurs spectrales, du plus faible en violet au plus intense en rouge. Les raies chamarrées qui apparaissent et disparaissent au cours du temps correspondent donc aux différentes phases

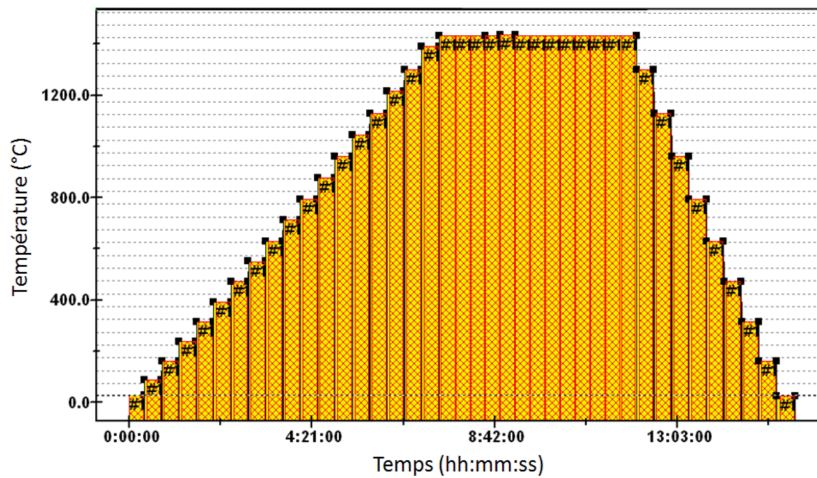


Figure 4.2 – Cycle thermique sous hélium mis en place lors de l'analyse DRX à haute température d'un mélange de poudre d' $\text{UO}_2$  et de carbone graphite.

qui évoluent au cours de la carbothermie.

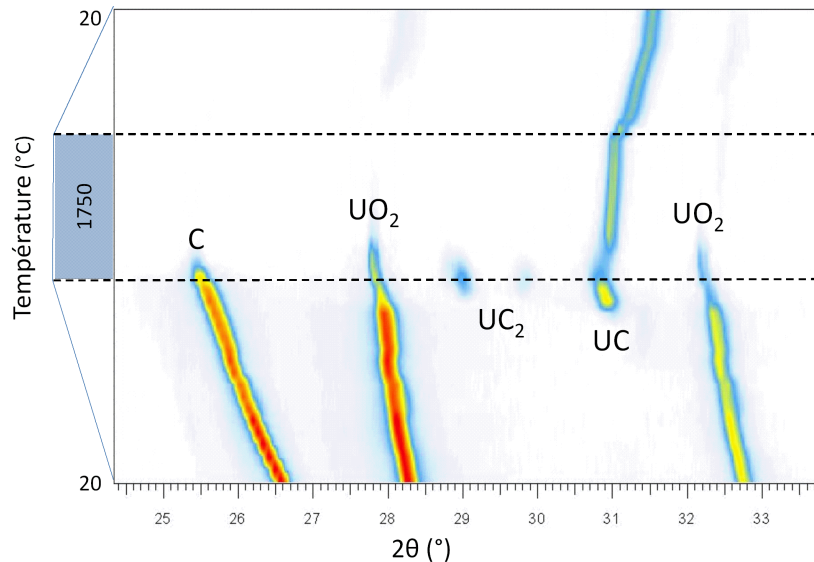


Figure 4.3 – Compilation des diagrammes  $\theta$ - $2\theta$  en fonction de la température obtenus lors de l'étude de la carbothermie d'un mélange de poudre .

Au début du cycle de traitement thermique, qui correspond à la partie inférieure de la figure 4.3, les poudres d' $\text{UO}_2$  et de graphite introduites dans le diffractomètre sont clairement identifiées. Le décalage progressif des raies vers les faibles angles au cours de la montée en température reflète simplement la dilatation des réseaux cristallins de ces deux matériaux. Dès 1400 °C, du monocarbure d'uranium commence à se former. De l' $\alpha$ - $\text{UC}_2$  est également formé au cours du palier de 20 minutes à 1600 °C. A ce stade, une grande partie de l' $\text{UO}_2$  a déjà été consommé.

Au début du palier isotherme de 4 h à 1750 °C, les phases présentes sont donc de l' $\text{UO}_2$  et du graphite

résiduels ainsi que de l' $\text{UC}_2$  et de l'UC en cours de formation. La quantité d' $\text{UC}_2$  passe cependant en-deçà de la limite de sensibilité de la technique après 40 minutes environ de traitement thermique, si bien qu'il n'est plus visible dès lors. Cela indique qu' $\text{UC}_2$  est bien un intermédiaire réactionnel de la réaction carbothermique (voir équilibres 1.5 et 1.6 de la partie 1.4.1.4), comme Frost l'avait précédemment suggéré [Frost, 1963]. Aux températures utilisées ( $T < 1777^\circ\text{C}$ ), on demeure par ailleurs dans le domaine de stabilité de l' $\alpha\text{-UC}_2$  si bien que seul ce composé est détecté dans les conditions de l'analyse (voir partie 1.3.2.3 et partie 1.3.2.4).

Lors du refroidissement, Il ne subsiste que la phase UC : tous les grains de réactifs en contact qui ont pu réagir ont produit du monocarbure d'uranium, les intensités respectives des différentes raies n'évoluant plus beaucoup. Le décalage de la raie d'UC vers les angles élevés traduit une diminution de son paramètre de maille, de  $5,0404108 \text{ \AA}$  à  $1600^\circ\text{C}$  à  $4,9098293 \text{ \AA}$  à l'ambiante. Les valeurs à haute température sont en bon accord avec la littérature (voir partie 1.3.2.1), bien que légèrement inférieures. Après refroidissement, cet écart est devenu important ( $> 0,05 \text{ \AA}$ ). Une contraction du paramètre de maille peut être induite par un écart à la stœchiométrie, ou à la présence d'impuretés comme de l'oxygène ou de l'azote (voir partie 1.3.2.1). Cependant la littérature [Williams et al., 1960], [Frost, 1963], [Storms, 1968], [Potter, 1971], [Carvajal Nuñez et al., 2013], ne reporte aucune valeur de paramètre de maille à l'ambiante qui soit inférieure à  $4,94 \text{ \AA}$ . La valeur mesurée ici a donc une autre origine ou est due à une conjonction de plusieurs de ces effets (matériau non stœchiométrique et contaminé en azote et en oxygène).

Il faut préciser que de la phase  $\text{UO}_2$  résiduel est détecté tout au long de l'expérience (trop peu pour que ce soit visible sur la figure 4.3). Le mélange de poudres est en effet disposé en lit sur le ruban de Mo au début de l'expérience pour permettre l'analyse DRX, ce qui ne favorise pas la réaction entre les grains. Une réaction partielle et locale entre les réactifs pourrait être à l'origine d'un écart à la stœchiométrie important de l'UC produit, et donc contribuer à la différence de son paramètre de maille avec les valeurs reportées dans la littérature à l'ambiante [Frost, 1963]. Le paramètre de maille de l' $\text{UO}_2$  varie de  $5,59 \text{ \AA}$  à  $1750^\circ\text{C}$  à  $5,47 \text{ \AA}$  à l'ambiante : il est en bon accord avec la littérature quelque soit la température [Fink, 2000]. Cela conforte le fait que les températures indiquées par le thermocouple reflètent bien la température de la poudre.

#### 4.2.1.2 Identification des phases majoritaires

Pour caractériser les échantillons après fabrication, des analyses structurales par DRX en réflexion sont réalisées au CEA/DEC/LCU après fabrication. L'objectif est de déterminer les phases principales présentes dans les échantillons. Un diffractomètre de marque Bruker, modèle D8, a permis de déterminer les phases présentes par réflexion en configuration de Bragg-Brentano (voir figure 4.1). Suivant le temps de comptage et la géométrie de l'échantillon, la limite de sensibilité de détection des phases peut évoluer dans une plage située entre 5 et 10 % massiques.

Les carbures absorbent très facilement des impuretés sous air (voir partie 1.4.2.3), ils doivent donc être confinés sous atmosphère inerte pendant les analyses. Les échantillons en poudre et massifs issus de la chaîne de fabrication dans BâGCARA (voir partie 2.3) ont donc été analysés sous un dôme étanche en plexiglas, présenté en Figure 4.4. Dans le cas d'analyse d'une poudre, l'échantillon est maintenu par de la graisse à vide sur du silicium monocristallin lui-même fixé à l'intérieur du dôme.

Aucun échantillon ne présente de raies caractéristiques des phases  $\text{U}_2\text{C}_3$  ou  $\text{U}_{\text{Métal}}$ . Ces phases ne sont

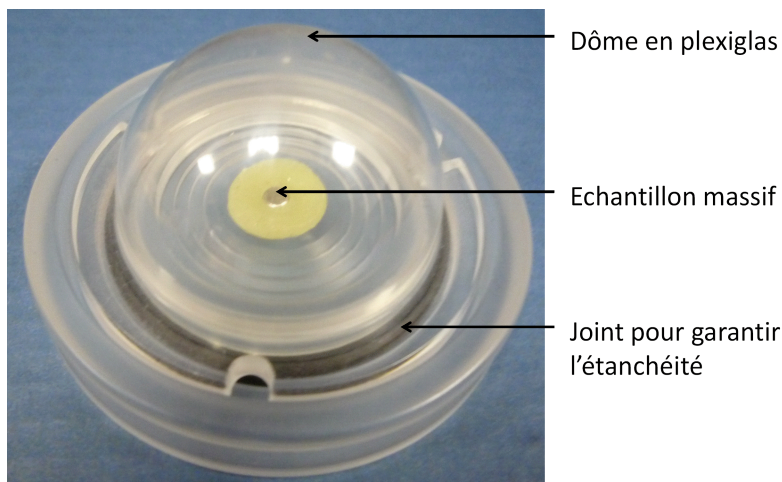


Figure 4.4 – Photographie d'un dôme hermétique en plexiglas utilisé pour l'analyse des échantillons de carbure massifs.

donc pas présentes en quantité suffisante dans les échantillons pour qu'elles puissent être détectées (si elles sont présentes). Tous les échantillons analysés, qu'ils soient issus du procédé de fabrication de référence (voir partie 2.2) ou élaborés dans l'installation BÀGCARA (voir partie 2.3), présentent les pics caractéristiques de la phase monocarbure d'uranium, comme l'indique la figure 4.5. En revanche, une bien meilleure cristallisation des échantillons est visible sur les spectres lorsqu'ils ont été fabriqués dans BÀGCARA. La figure 4.5 montre que l'intensité de la première raie UC est un ordre de grandeur au-dessus pour un même temps de comptage.

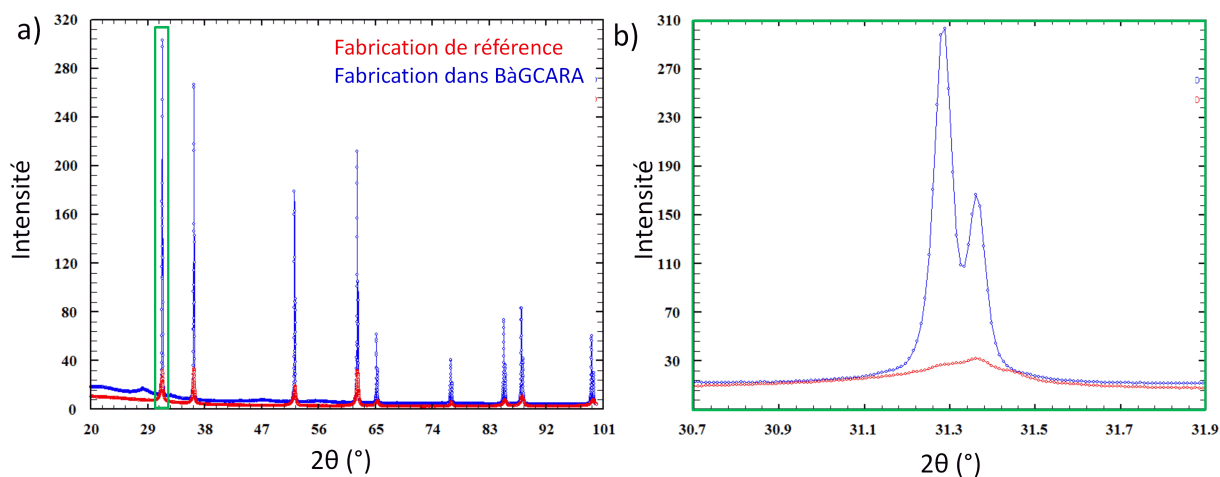


Figure 4.5 – Spectres DRX de 2 échantillons de carbure d'uranium a) entre 20 et 100°, issus des deux procédés de fabrication (référence et BÀGCARA) et b) un zoom centré sur le premier pic de la phase UC.

Un seul échantillon issu du procédé de référence (F-UC-4-3a) a révélé entre 5 et 10 % volumique de la phase  $UC_2$ . De faibles quantités d' $UO_2$  ont par ailleurs été détectées dans certains échantillons issus des nouvelles fabrications réalisées dans BÀGCARA et frittés sous une atmosphère de 1 bar (frittages II, III et IV, voir partie 2.10). La réaction carbothermique n'est donc pas complète. Dans des conditions de carbothermie identiques et en réalisant le frittage sous vide primaire (frittage I), l'oxyde n'est plus détecté.

Ces résultats indiquent donc que la réaction carbothermique se poursuit pendant l'étape de frittage sous vide. La carbothermie est favorisée sous vide puisque ces conditions facilitent le déplacement de l'équilibre par l'évacuation des gaz de réaction (CO, voir partie 1.4.1.4).

#### 4.2.1.3 Détermination des phases secondaires

La détermination des phases secondaires avec une sensibilité accrue par rapport aux équipements de laboratoire (voir partie précédente 4.2.1.2) a été réalisée par diffraction en transmission en utilisant le rayonnement synchrotron. L'analyse a été réalisée avec un macro-faisceau ( $1,5 \times 1,5$  mm) sur la ligne ID15B de l'E.S.R.F. (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, à haute énergie (87 keV) en configuration de Debye-Scherrer (Cf. Figure 4.6). Les échantillons ont été amincis à une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  avant d'être emballés dans une feuille de Kapton ® de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour des raisons liées à la sûreté nucléaire. Les images ( $2640 \times 1920$  pixels) sont collectées sur un détecteur 2D.

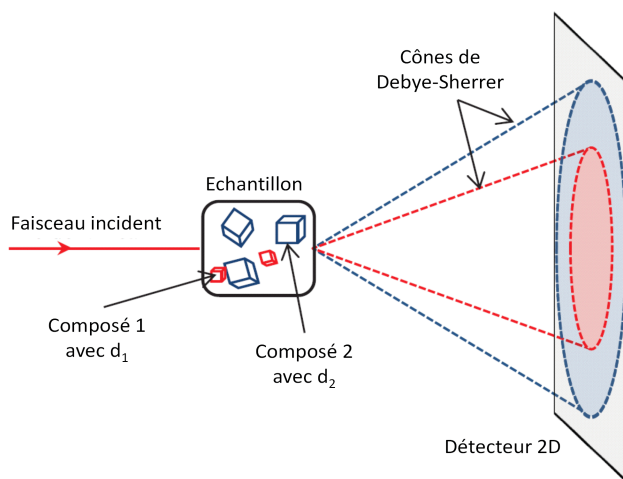


Figure 4.6 – Schéma de la géométrie de Debye-Scherrer.

Un échantillon d'UC issu du procédé de référence (voir section 2.2) a pu être analysé par cette technique. Son cliché de diffraction (voir figure 4.7.a) révèle des cercles d'intensité discontinue. Cela est dû à la présence de grains de taille relativement importante au regard du volume analysé : peu de grains contribuent au signal si bien que leur signature est visible sous la forme de tâches bien distinctes sur le cliché. Cet effet est illustré par le cliché d'un échantillon d' $\text{UO}_2$  (voir figure 4.7.b) présentant une microstructure à gros grains par rapport à la taille du faisceau (grains de 70  $\mu\text{m}$ , [Riglet-Martial et al., 2014]).

Le cliché de l'échantillon d'UC révèle des anneaux qui correspondraient vraisemblablement à de l' $\text{UC}_2$ . Des échantillons d' $\text{UC}_2$  (fabrication détaillée dans [Pouzet and Fiquet, 2012]) ont donc été analysés et les clichés obtenus (figure 4.8) permettent de confirmer cette hypothèse. Les cercles de diffraction sont discontinus et pas très bien définis : cela est caractéristique d'une microstructure texturée [Wenk and Van Houtte, 2004].

Après la transformation des images 2D en spectre 1D par projection en tenant en compte de la distance échantillon-détecteur et du nombre de pixel par image, les phases présentes sont déterminées par la position des différents pics. Les fiches PDF (Powder Diffraction File), anciennement JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), répertorient en effet les différentes phases en fonction de la position des pics

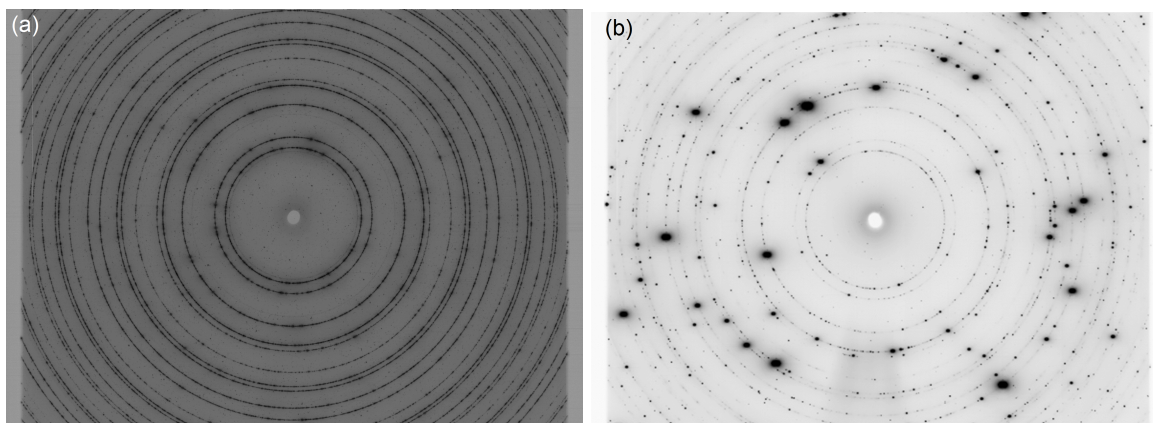


Figure 4.7 – Clichés 2D a) d'un échantillon d'UC et b) d'un échantillon d' $\text{UO}_2$  à gros grains.

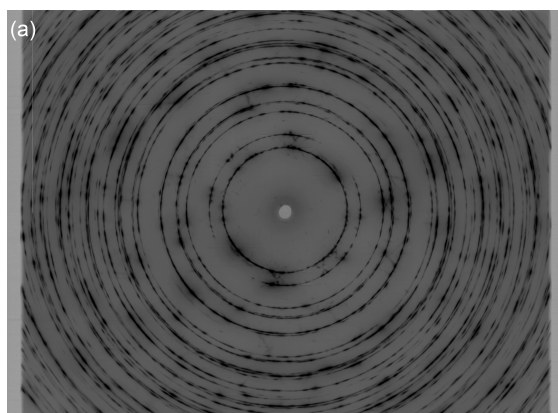


Figure 4.8 – Cliché 2D représentatif d'un échantillon d' $\text{UC}_2$

de diffraction. Concernant la phase UC, alors que la littérature reporte une valeur de paramètre de maille de  $a = 4,9601 \text{ \AA}$  (Cf. section 1.3.2.1), le traitement du diagramme donne une valeur de  $a = 4,952 \text{ \AA}$  (les deux mesures ont été faites à température ambiante). Cette contraction du paramètre de maille pourrait être due à l'introduction d'oxygène dans la maille UC : Potter [Potter, 1971] obtient une valeur similaire pour des concentrations en oxygène comprises entre 25 et 32 % at. (Cf. section 1.3.2.1).

La phase  $\text{UC}_2$  présente dans les échantillons analysés est la phase  $\alpha$  (phase quadratique). La phase  $\beta$  n'a pas été détectée.  $\alpha\text{-UC}_2$  est en effet un intermédiaire réactionnel de la carbothermie (voir partie 1.4.1.4), c'est pourquoi ce composé est trouvé en faibles quantités dans l'UC. L'affinement Rietveld [Rietveld, 1969] des données effectué grâce au logiciel gratuit FullProf Suite [Rodriguez-Carvajal, 1993] a permis d'estimer les fractions massiques des différentes phases détectées dans l'échantillon F-UC-4-3a : il contient de l'UC à  $93 \pm 1\%$  et de l' $\alpha\text{-UC}_2$  à  $7 \pm 1\%$ .

Pour compléter la caractérisation d'impuretés au sein des échantillons, certains d'entre eux ont été soumis à de l'analyse en spectroscopie de diffusion Raman. C'est une technique d'analyse permettant l'étude des états vibrationnels, rotationnels et autres modes basse-fréquence dans un solide. Elle repose sur la diffusion inélastique, ou diffusion Raman, d'un photon d'émission provenant d'une source de lumière



monochromatique (laser) et les atomes d'un réseau cristallin. Le photon incident du laser interagit avec les électrons du cortège des atomes sondés et produit un photon diffusé ayant une énergie différente (signal appelé "shift"). Cette interaction peut être constructive ou destructive et une quantité d'énergie de vibration y est associée, appelée phonon. Ce phénomène est présenté en figure 4.9.

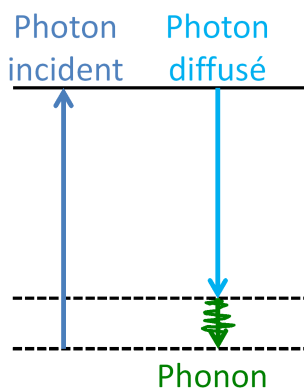


Figure 4.9 – Diffusion inélastique ou diffusion Raman.

En principe, aucune raie Raman n'est produite pour un cristal parfait d'UC en raison des grandes symétries de son réseau cristallin. Cette technique d'analyse a néanmoins été testée avec l'objectif de détecter la présence de défauts et d'impuretés dans UC (telles que  $\text{UO}_2$ , carbone ... etc). Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre de type *Renishaw Invia Reflex*, présenté en Figure 4.10, au CNRS/CEMHTI d'Orléans. Cinq longueurs d'ondes différentes sont disponibles : 785 (IR), 633, 514, 488 et 457 nm. Le faisceau laser d'analyse utilisé est micrométrique : il permet de réaliser des cartographies à l'échelle du micron pour scanner d'éventuelles hétérogénéités de signal à la surface des échantillons. Le couplage du spectromètre avec un microscope de type confocal permet de visualiser la zone analysée. La configuration actuelle du spectromètre permet de sonder les 1 à 2 premiers micromètres sous la surface des échantillons de carbure d'uranium, matériau à forte absorption optique. Cette profondeur devrait varier en fonction de la longueur d'onde du laser utilisé.

Les échantillons analysés avec cette méthode ont tous été élaborés avec le procédé de référence (Cf. section 2.2). Une boîte à gants inertée sous azote a été mise en place au CEMHTI, dans le but d'éviter que les échantillons ne soient en contact avec l'air avant analyse. La surface des échantillons a été nettoyée avec un solvant organique afin de retirer l'huile utilisée lors du polissage (voir protocole en annexe E). Ils ont ensuite été placés dans des cellules étanches à l'air avec une fenêtre en silice (transparente au laser) pour les analyses : toutes les longueurs d'onde disponibles ont été testées.

Les spectres ont révélé un massif présent qui s'étend sur une large bande, entre  $1300$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Cf. figure 4.11). Ce signal provient vraisemblablement du carbone  $\text{sp}^2$ , avec un pic appelé "g" à  $1580\text{ cm}^{-1}$  (dont la position dépend légèrement de la longueur d'onde) représentatif du graphite cristallin, et un second pic "d" à  $1350\text{ cm}^{-1}$  pour le carbone désordonné. Dans le carbone très désordonné ou amorphe, les deux pics (g et d) se regroupent en une très large bosse [Ferrari and Robertson, 1999]. Dans les échantillons analysés, ce carbone pourrait provenir de graphite résiduel (désordonné après broyage, cf. partie 2.8), non consommé lors de la réaction de carbothermie.

Pour un échantillon (F-UC-4/3a), un pic très fin a été observé à  $1332\text{ cm}^{-1}$  (Cf. figure 4.12). Cette

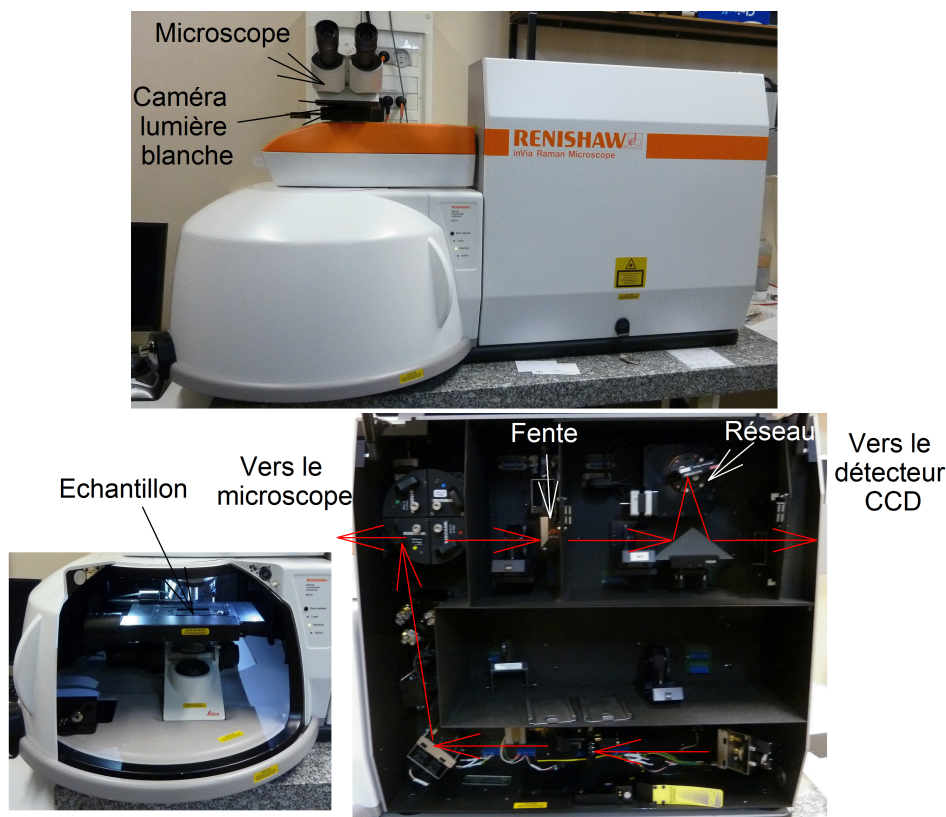
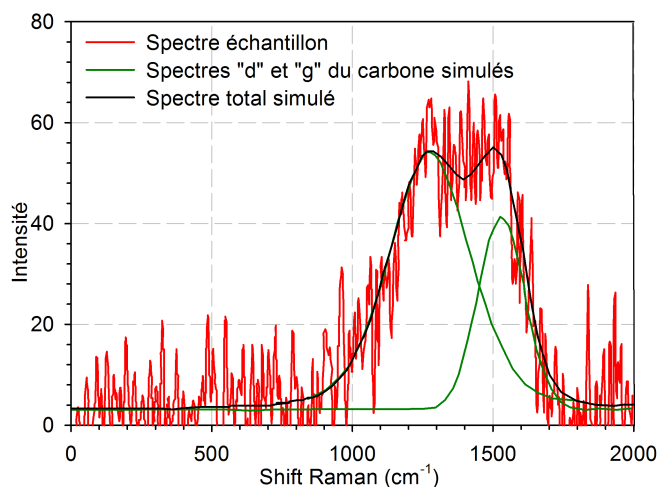


Figure 4.10 – Photographie du spectromètre Raman du CEMHTI d'Orléans

Figure 4.11 – Large bande observée pour un échantillon de carbure, avec la mise en évidence des raies caractéristiques du carbone désordonné d ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) et g ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ).

fréquence est caractéristique du diamant. Cela peut s'expliquer par le fait que la dernière étape de polissage est réalisée avec une suspension diamantée (taille des particules  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) (Cf. annexe E). Un grain de diamant s'est certainement logé dans un des pores de l'échantillon (de densité égale à 88,63 % de la densité théorique).

Des baisses d'intensité ont parfois été mesurées sur le fond Raman qui apparaît sur les spectres aux faibles nombres d'onde (voir figure 4.13). Cela pourrait s'expliquer par des différences de stœchiométrie



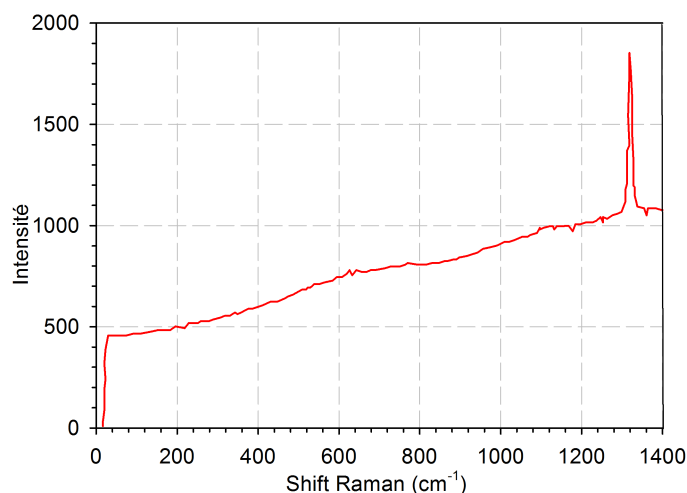


Figure 4.12 – Spectre Raman de l'échantillon de carbure F-UC-4/3a montrant le pic du diamant.

localement. En effet le faisceau laser pénètre moins profondément dans du carbure contenant plus d'atomes de métal, soit lorsqu'il est sous-stœchiométrique. En effet, la densité de l' $U_{Métal}$  est de 19,1. De telles baisses d'intensité ont été observées dans certains grains mais également sur quelques joints de grains.

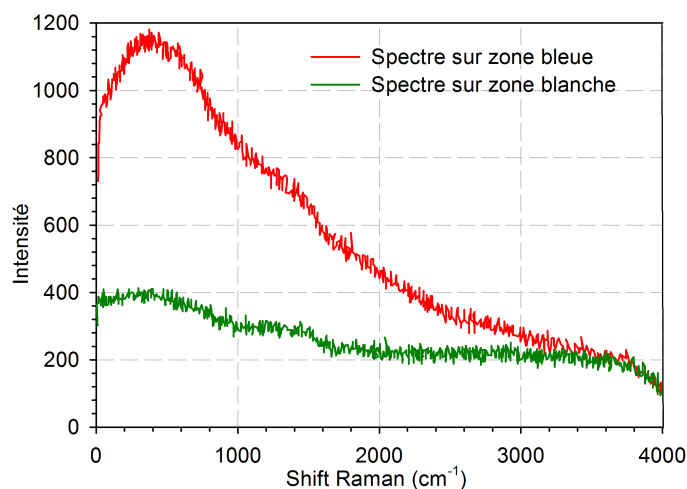


Figure 4.13 – Spectres Raman sur deux grains d'un même échantillon.

L'observation par microscopie optique des échantillons fabriqués avec le procédé de référence [Fiquet et al., 2012] a déjà soulevé la possibilité qu'il puisse y avoir du carbure d'uranium très sous-stœchiométrique (proche de l' $U_{Métal}$ ) au niveau des joints de grains. La microstructure hétérogène des échantillons est par ailleurs mise en évidence par la présence de zones ou grains apparaissant comme blanc, bleus ou marron à travers l'objectif du microscope confocal, et est présentée en Figure 4.14. L'intensité du fond Raman aux faibles nombres d'onde est corrélée à ces observations optiques : il est moins important au niveau des zones blanches (voir Figure 4.13), qui correspondent certainement à un matériau proche de la phase métallique  $U_{Métal}$ . Ce résultat est conforté par des observations en microscopie polarisée (voir partie suivante 4.2.2).

Les mesures de diffusion Raman sur les échantillons obtenus avec le procédé de référence ont montré que les échantillons sont hétérogènes dans les premiers microns, avec des zones plus riches en  $U_{Métal}$ .

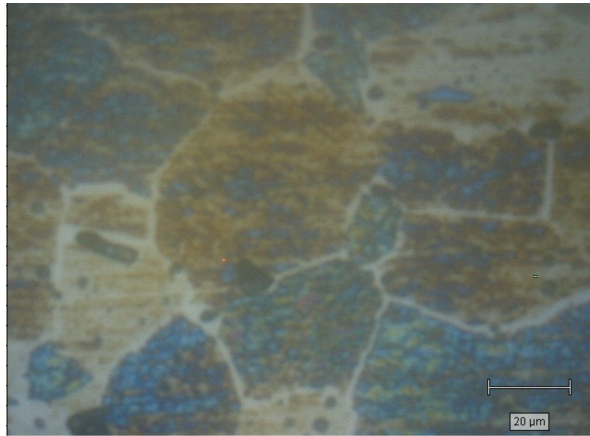


Figure 4.14 – Exemple de microstructure d'un échantillon de carbure issu du procédé de référence (voir partie 2.2). Mise en évidence de grains et de joints de grains (clairs).

Cependant, aucune raie Raman n'a été détectée et en particulier pas de raie correspondant à l' $\text{UO}_2$ .

## 4.2.2 Microstructure des échantillons frittés

### 4.2.2.1 Observation par microscopie

La microstructure des échantillons peut être appréciée, après polissage, par microscopie optique ou électronique à balayage (MEB). Pour des échantillons ayant été élaborés suivant le procédé de référence (voir partie 2.2), plusieurs types de microstructures ont été observées. Elles sont présentées dans les figures 4.15 et 4.16. Pour l'échantillon F-UC-4/7a2, les grains ne sont pas discernables. Pour les autres échantillons (Figures 4.15.a, 4.15.b et 4.16.b), les plus représentatifs de la fabrication de référence, les grains et joints de grains apparaissent et prennent différentes couleurs. Les grains s'assombrissent en effet lorsque le matériau s'oxyde [Fiquet et al., 2012]. Plusieurs tailles de grains ont été observées : autour de 20 μm (F-UC-4/3a et F-UC-4/10) et de 50 μm environ (F-UC-4/3b). Les deux échantillons F-UC-4/3a et F-UC-4/3b ont pourtant été fabriqués dans les mêmes conditions : les deux échantillons ont été obtenus à partir de la même pastille. Cela montre que les pastilles obtenues par le procédé de référence n'ont pas une microstructure homogène.

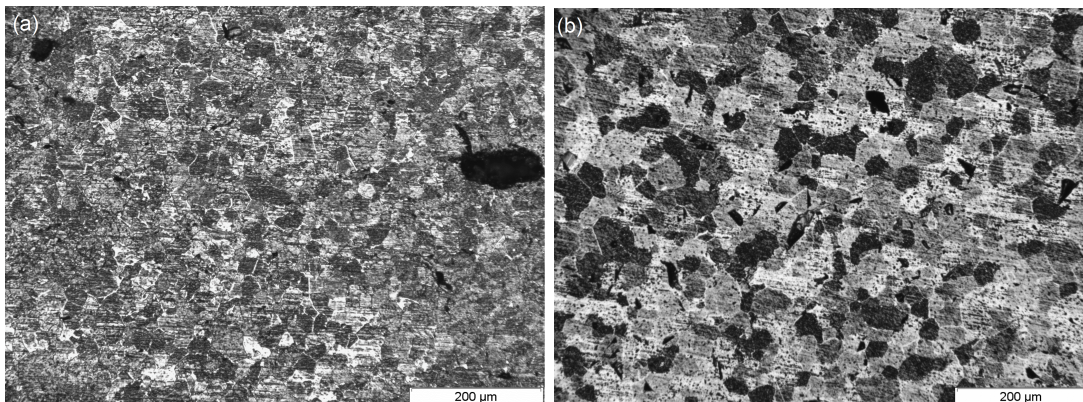


Figure 4.15 – Microscopie optique de l'échantillon a) F-UC-4/3a et de l'échantillon b) F-UC-4/3b.

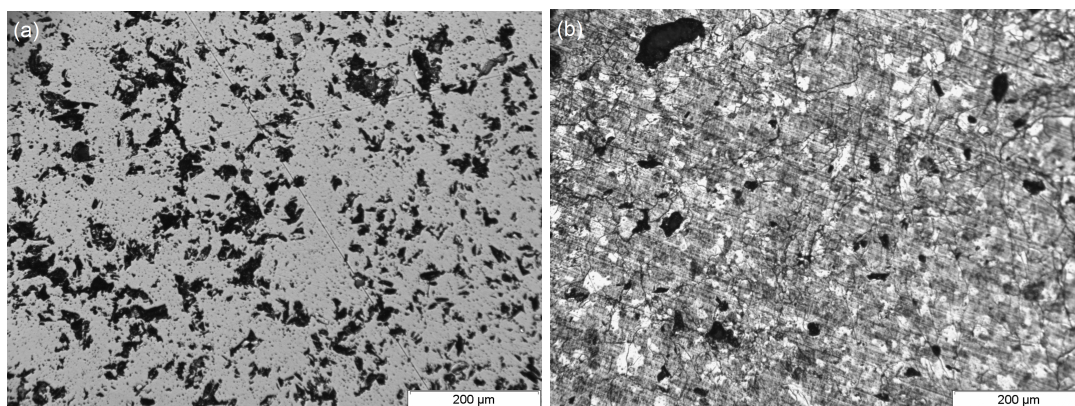


Figure 4.16 – Microscopie optique de l'échantillon a) F-UC-4/7a2 et de l'échantillon b) F-UC-4/10.

Par ailleurs, des microscopies en lumière polarisée ont été effectuées afin de révéler les phases non cubiques :  $\alpha$ -UC<sub>2</sub> présent dans F-UC-4/3a ou encore de l'U métal, de structure cristalline orthorhombique à l'ambiante. Ces essais n'ont pas révélé d'UC<sub>2</sub>. En revanche, en polarisation parallèle, l'extinction de la phase qui apparaît blanche suggère que celle-ci est bien composée d'U<sub>Métal</sub> (voir figure 4.17). La couleur blanche qui apparaît sur les images optiques, notamment aux joints de grains, est donc de l'uranium métallique.

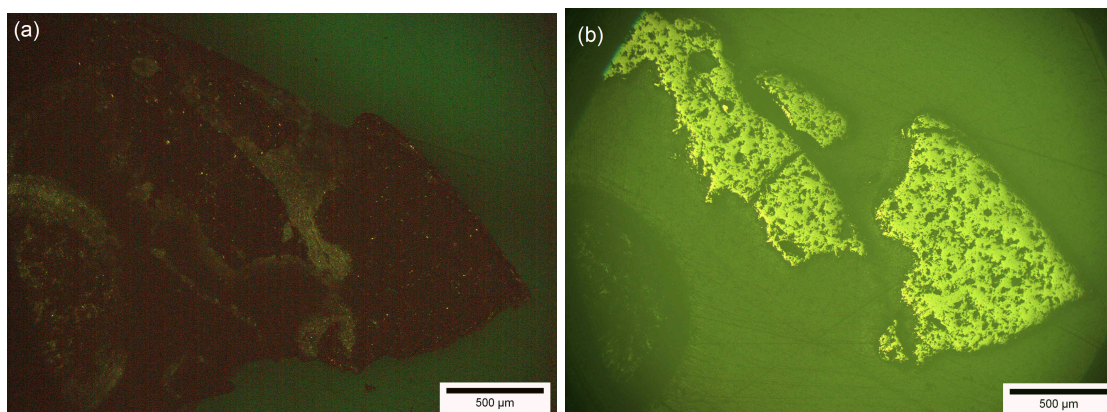


Figure 4.17 – Phase métallique observée par microscopie optique de l'échantillon F-UC-4-7a2 en a) polarisation parallèle et b) polarisation croisée.

Des microscopies MEB ont également été réalisées sur des échantillons ayant été fabriqués dans BâG-CARA (voir partie 2.3) au CEA/DEC/LCU. Les micrographies sont présentées en Figure 4.18. Les échantillons sont homogènes et aucun contraste de phase n'est observé. La taille de grains est pour l'ensemble des échantillons comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Les échantillons semblent être moins poreux que ceux fabriqués par le procédé de référence (voir partie 2.2), ce qui est confirmé par les mesures de densité réalisées (voir partie 4.2.2.2).

Un premier essai d'analyse de type EBSD a été effectué dans le microscope électronique à balayage sur un échantillon de carbure d'uranium fabriqué avec le procédé de référence (voir partie 2.2). Pour effectuer la mesure, un échantillon, plat et poli, est placé dans la chambre du MEB, avec un angle fortement incliné ( $71,5^\circ$  par rapport à l'horizontale) vers la caméra de diffraction, comme le montre la figure 4.19. Les acquisitions



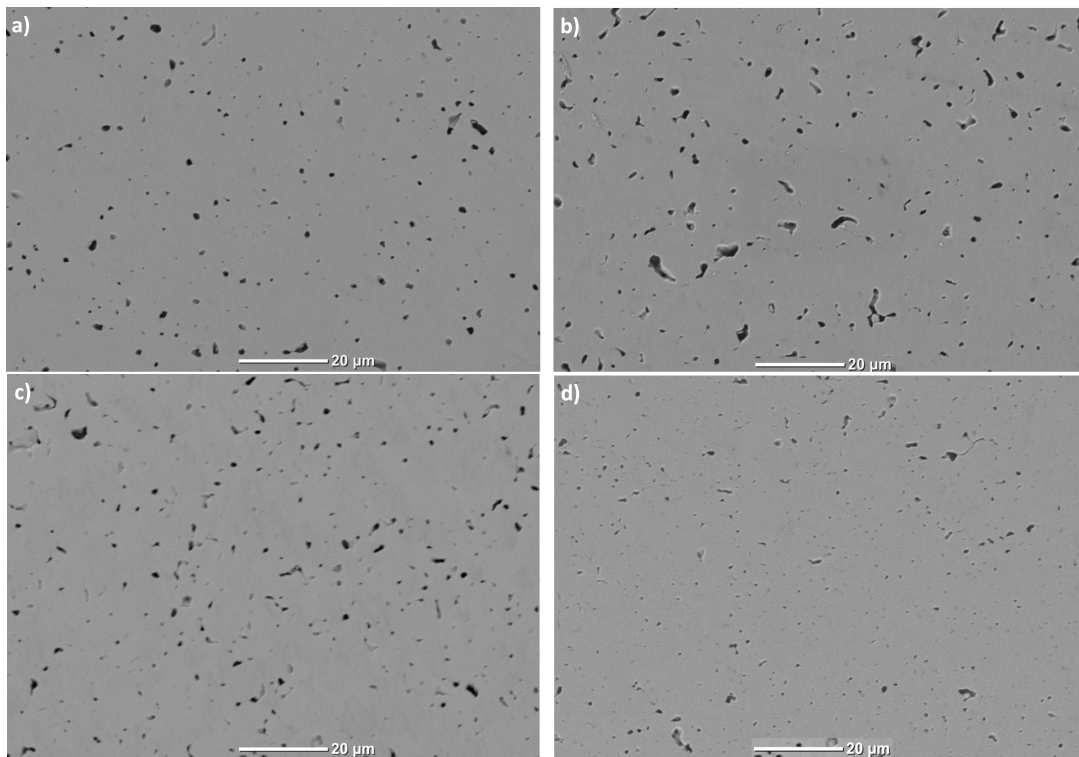


Figure 4.18 – Microscopie MEB des échantillons obtenus par fabrication dans BâGCARA frittés a) sous vide, b) sous Ar, c) sous Ar/H<sub>2</sub>, d) sous mélange Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

ont été réalisées à 20kV et 20 Hz en mode cartographie, ce qui a permis de connaître l'orientation cristalline des grains.

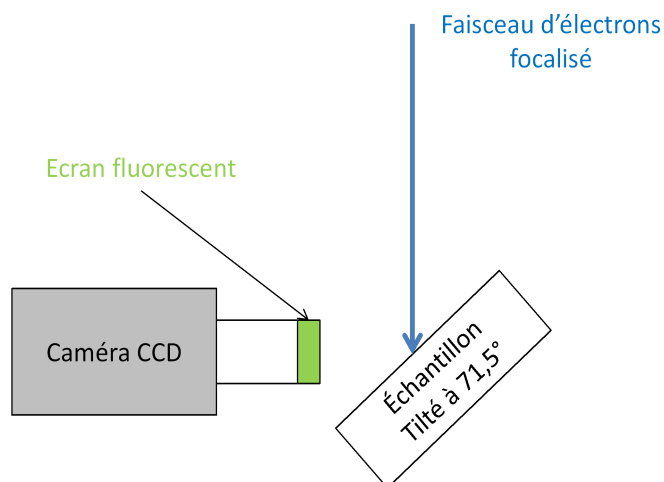


Figure 4.19 – Principaux éléments d'un système EBSD : faisceau d'électrons focalisé, échantillon cristallin incliné et écran et caméra.

Cette technique d'analyse est limitée à quelques nanomètres de profondeur [Baudin, 2010], c'est pourquoi la surface des échantillons doit être polie avec un soin particulier. L'échantillon F-UC-5-8 qui a été poli suivant le protocole présenté en annexe E, a donc subi une étape supplémentaire de 45 minutes de polissage

avec une suspension colloïdale de silice (particules de  $0,04\ \mu\text{m}$ ). Il est important de réaliser la préparation juste avant l'analyse car cette dernière étape conduit à une détérioration rapide du monocarbure : elle se fait sous air et la solution colloïdale est aqueuse (voir partie 2.12).

L'indexation des clichés a été faite en supposant un échantillon composé d'UC pur. Le taux d'indexation est important ( $\sim 92\%$ ), malgré quelques défauts au niveau des porosités et des rugosités. L'échantillon d'UC présente une orientation aléatoire des grains comme le montre la figure 4.20.a. Elle contraste bien avec la microstructure particulière (voir partie 1.3.2.3) d'un échantillon d' $\alpha\text{-UC}_2$ , visible sur la figure 4.20.b. Un essai a enfin été réalisé afin de déterminer s'il était possible de distinguer les phases UC et  $\alpha\text{-UC}_2$  dans un même échantillon : il n'a pas été concluant certainement du fait des trop faibles teneurs en  $\text{UC}_2$  dans l'échantillon.

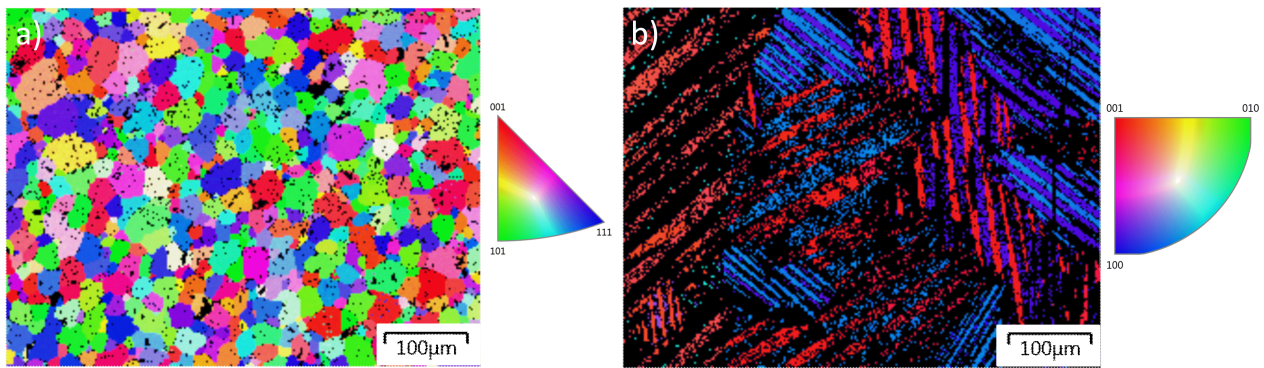


Figure 4.20 – Superposition des cartographies d'orientation de grain et de l'image MEB obtenue pour un échantillon d'UC (a) et pour un échantillons d' $\text{UC}_2$  (b) à un grossissement  $\times 500$ . Chaque couleur correspond à une orientation cristalline. Le noir correspond à des défauts d'indexation dus à la porosité ou la rugosité de l'échantillon.

Les observations en microscopie optique en lumière polarisée confirment la présence de zones riches en  $\text{U}_{\text{Métal}}$  à la surface des échantillons réalisés avec le procédé de référence. L'analyse EBSD montre une orientation aléatoire des grains d'UC.

#### 4.2.2.2 Mesures de densité

La densité des matériaux a été évaluée par mesures géométriques et une méthode par imbibition (protocole en annexe I). Des analyses d'images ont également été effectuées afin de corroborer les résultats issus de ces deux types de mesure. Les protocoles utilisés pour les réaliser au CEA/DEC/LCU sont décrits en annexe I. Les mesures de densité géométriques des échantillons d'UC obtenus par le procédé de référence sont comprises entre 8,915 et 12,319 pour une moyenne de 10,541 (77,34 % de la densité théorique). Les échantillons issus de la chaîne de fabrication BÀGCARA (voir partie 2.3) présentent une densité plus importante (en moyenne 12,250, soit 89,86 % de la densité théorique), comme le montre le tableau récapitulatif 4.1. Ce tableau regroupe les échantillons par type de frittage (voir partie 2.10) : les frittages I et IV réalisés respectivement sous vide et sous pression partielle de carbone contrôlée conduisent aux échantillons les plus denses.

	Frittage I (vide)			Frittage II (Ar)			Frittage III (Ar/H <sub>2</sub> )			Frittage IV (Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )		
	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.
A	11,867	12,982	12,522	11,283	12,434	11,709	10,846	12,188	11,669	11,201	12,525	12,126
B	13,320	13,350	13,335	11,680	11,920	11,831	11,920	12,460	12,234	12,460	12,680	12,576
C	13,044	13,530	13,344	12,970	13,356	13,158	12,833	13,340	13,082	13,332	13,438	13,398

Tableau 4.1 – Densités obtenues pour les échantillons fabriqués dans BÀGCARA par A : mesures géométriques, B : imbibition et C : analyse d'images.

#### 4.2.2.3 Essai en spectroscopie d'annihilation de positons

La spectroscopie d'annihilation de positons est une méthode non-destructive qui permet d'étudier la structure électronique des matériaux. Le principe de cette méthode repose sur la mesure des caractéristiques d'annihilation d'un positon (antiparticule de l'électron) avec les électrons du matériau. Ces caractéristiques dépendent de la densité électronique et de la distribution des quantités de mouvement des électrons qui s'annihilent avec le positon [Corbel et al., 2003], sensible aux variations de potentiel coulombien dans le matériau [Puska and Nieminen, 1994]. Il sonde préférentiellement les puits de potentiels, dont les défauts de type lacunaires (noyaux manquant) présents dans les solides. Dans un matériau avec des défauts cristallins, cette technique permet de déterminer le volume libre des défauts et leur charge [West et al., 1979]. Dans cet objectif, l'accélérateur de positons lents à énergie variable (0,1 à 25 keV) du CNRS/CEMHTI d'Orléans est équipé d'un spectromètre d'élargissement Doppler qui permet de mesurer sous vide secondaire, la distribution des moments de la paire positon-électron lors de son annihilation. Un schéma du dispositif de mesure est présenté en Figure 4.21.

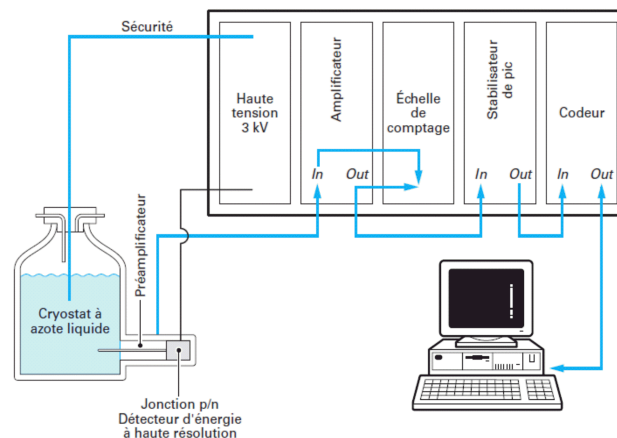


Figure 4.21 – Schéma de la chaîne de mesure d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV [Corbel et al., 2003].

Ce type d'analyse n'a jamais été testé sur des composés à base de carbure d'uranium. Des mesures d'élargissement Doppler ont été effectuées sur trois échantillons fabriqués selon le procédé de référence (Cf. section 2.2) : F-UC-4-3a, F-UC-4-6b et F-UC-4-7a. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques montrant les paramètres S et W en fonction de l'énergie des positons (Cf. figure 4.22). Le paramètre

S (respectivement W) correspond à des moments d'annihilation faibles (respectivement forts) qui sont associés aux électrons de valence (respectivement électrons de cœur). Une augmentation du paramètre S sera à corrélée à une augmentation de la fraction d'annihilation des positons dans les volumes libres et correspond à une diminution du paramètre W. Les valeurs de S et de W varient d'un échantillon à l'autre, comme le montre la figure 4.22. En considérant que la valeur du paramètre S d'un cristal parfait sans défaut est inférieure à celle d'un cristal réel avec défauts [Corbel et al., 2003], alors plus S augmente, plus l'échantillon contient des défauts. En comparant les échantillons les uns par rapport aux autres, l'échantillon F-UC-4-6b contiendrait donc plus de défauts que l'échantillon F-UC-4-3a.

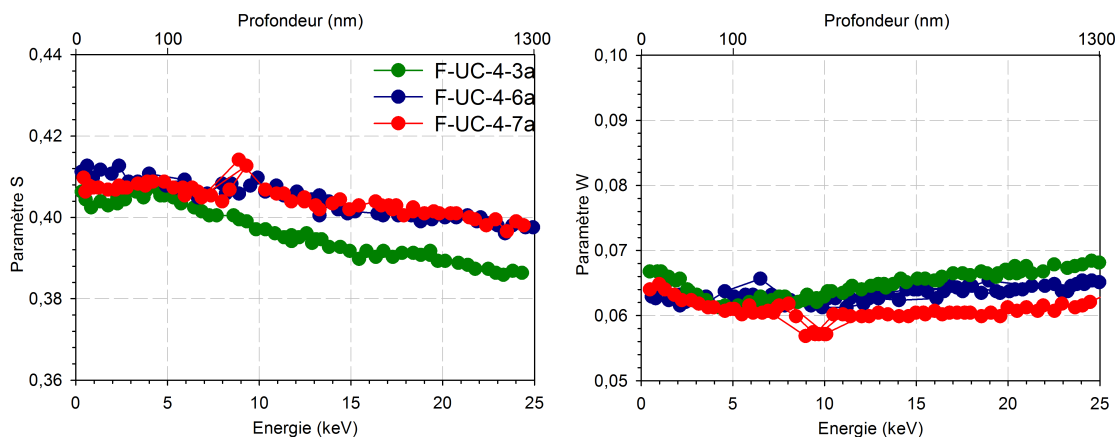


Figure 4.22 – Caractéristiques d'annihilation d'échantillons de carbures d'uranium pour a) des faibles moments d'annihilation S et b) des forts moments d'annihilation W.

Les valeurs des paramètres S et W évoluent en fonction de l'énergie des positons, soit en fonction de la profondeur de pénétration de ces derniers dans le matériau. Dans tous les échantillons analysés, la surface entre  $0 < z < 100$  nm présente des valeurs de paramètre S (respectivement W) plus élevées (respectivement plus faibles) qu'en profondeur ( $100 < z < 1300$  nm, voir figure 4.22). Il y aurait donc plus de défauts en surface des échantillons qu'en profondeur. D'autre part, plus les échantillons sont poreux plus la valeur du paramètre S augmente. Or, l'échantillon F-UC-4-3a qui a la plus faible valeur de paramètre S est bien le plus dense (Cf. Tableau 2.5).

## 4.3 Composition chimique

### 4.3.1 Présence d'azote

Les quantités d'oxygène totales d'un échantillon peuvent être déterminées par la méthode de fusion sous gaz inerte (He) [Majumdar et al., 2006]. La quantité moyenne d'oxygène de plusieurs échantillons a été déterminée avec cette méthode, en utilisant l'analyseur oxygène/azote de marque Leco®, modèle TC600, disponible au CEA/DEC/LEFCA [Houette et al., 2009]), installé en boîte à gants inertée sous azote, présenté en Figure 4.23.

Pour cela, une fusion réductrice est réalisée dans le four à effet Joule de l'appareil sous flux d'hélium purifié et permet d'extraire les oxydes sous forme moléculaire ( $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ ). Un creuset en graphite est

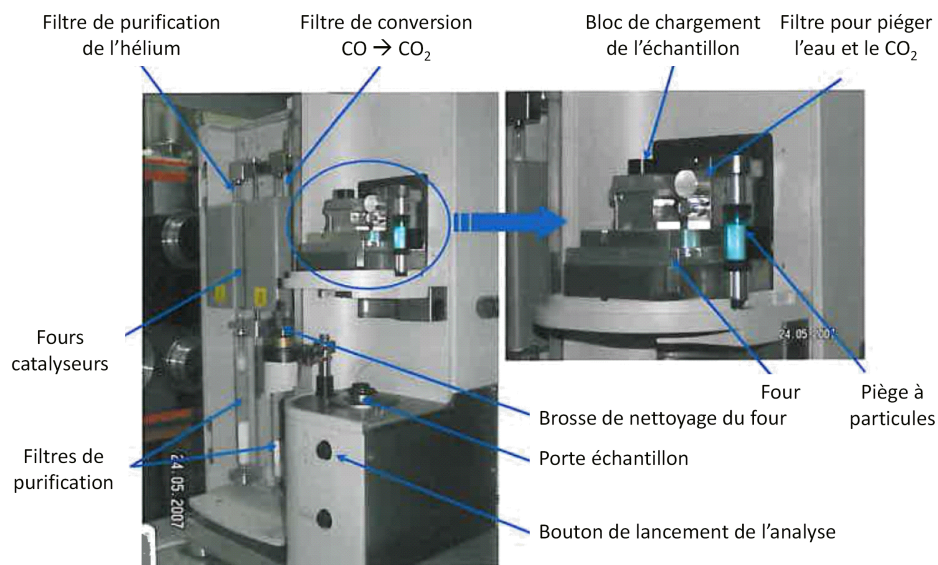


Figure 4.23 – TC600 disponible au LEFCA décrivant les différents éléments le composant.

chauffé à 1200 °C entre deux électrodes. La fusion est réalisée par application d'un courant (1200 A) entre les deux électrodes qui permet d'atteindre 3000 °C. La teneur en oxygène est déterminée en continu à partir des spectres d'absorption infrarouge des molécules CO et CO<sub>2</sub>. La totalité du gaz traverse ensuite un oxyde de cuivre de terres rares qui permet de convertir le CO en CO<sub>2</sub> et l'hydrogène en H<sub>2</sub>O. Le gaz est à nouveau mesuré pour déterminer la concentration totale en oxygène. Le constructeur donne une gamme de détection de 0,3 wt.% à 60 wt.% pour l'oxygène. Les résultats sont présentés en annexe H.

Il est *a priori* également possible de déterminer les quantités d'azote (formation de nitrures) en utilisant un détecteur à conductivité thermique. Lorsque le gaz passe à travers l'oxyde de cuivre de terres rares, des oxydes d'azote se forment. Le CO<sub>2</sub> et l'eau produit lors de la combustion sont éliminés par un piège en hydroxyde composé de sodium (qui absorbe le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>O) et de perchlorate de magnésium (qui absorbe l'humidité). Le gaz purifié contenant de l'azote sous forme moléculaire passe à travers la cellule de conductivité ce qui permet d'obtenir les teneurs en azote. Cependant, la dispersion des teneurs obtenues sur un même échantillon laisse à penser qu'elles ne sont pas fiables. Dans le cas de l'azote, cette technique a été mise en œuvre uniquement pour obtenir une information qualitative sur la présence d'azote dans les échantillons analysés. En effet, l'appareil n'a pas été calibré pour obtenir des données quantitatives pour l'azote.

L'analyse par fusion réductrice a permis de détecter la présence d'azote dans des échantillons de carbure issus aussi bien de la fabrication de référence que du procédé dans BâGCARA (voir parties 2.2 et 2.3). Ce résultat est corroboré par la présence de signaux <sup>14</sup>N(d,α) à haute énergie sur certains spectres d'analyse par faisceau d'ions (dispositif à faible épaisseur de détection à 170 °, voir partie 3.4.2.1). A partir des quelques coups détectés, la concentration en azote a été estimée à 4 ± 2 % at. dans les premiers microns sous la surface des échantillons fabriqués suivant la voie de référence (voir partie 2.2). Cet azote provient sans doute du procédé de fabrication puisque les étapes de broyage et de pressage sont réalisées en boîte à gants inertée en azote.



### 4.3.2 Présence d'oxygène et détermination de la stœchiométrie

#### 4.3.2.1 Procédé de référence

Des profils de concentration en oxygène ont été mesurés par une technique originale d'analyse par faisceau d'ions, décrite dans le chapitre 3. L'analyse est réalisée en surface : la profondeur sondée est de l'ordre de 1 - 2 microns avec une résolution de 150 - 200 nm. Le rapport C/U moyen de la matrice carbure dans le volume analysé a pu également être déterminé. Dans cette section sont présentés les résultats obtenus en analysant les échantillons fabriqués suivant le procédé de référence (voir partie 2.2) par cette technique, qui ont fait l'objet d'une publication [Raveu et al.].

Les échantillons F-UC-4/3a, F-UC-4/3b et F-UC-4/3c découpés dans une même pastille d'UC ont été préparés différemment, respectivement polis sous eau, sous huile, et non-poli. Leurs conditions de fabrication et de préparation sont reportées dans le tableau 2.5 de la partie 2.13 page 66. La figure 4.24 présente les profils de concentration en profondeur en oxygène mesurés dans ces échantillons. Les deux échantillons polis présentent des profils de concentration en oxygène très similaires malgré des conditions de polissage différentes. Le temps de stockage (sous azote) entre l'étape de polissage et l'analyse varie également : il est de 8 mois pour F-UC-4/3a (eau) et de 1 mois pour F-UC-4/3b (huile). Des concentrations en oxygène significativement plus importantes sont présentes dans l'échantillon non poli (F-UC-4/3c).

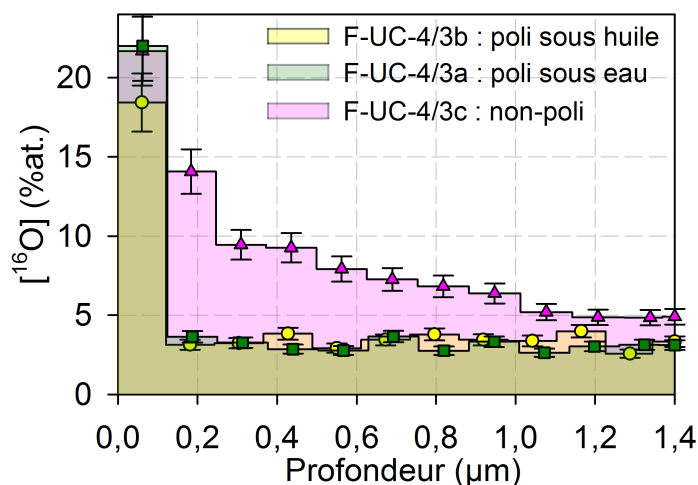


Figure 4.24 – Profils de concentration en oxygène en profondeur pour les échantillons F-UC-4/3a, F-UC-4/3b et F-UC-4/3c

La forme des profils est aussi très différente suivant que les échantillons ont subi une étape de polissage ou non. Dans les échantillons polis, un pic d'oxygène de très forte concentration ( $\approx 20$  % at.) est présent sur la couche d'extrême surface. La concentration d'oxygène est beaucoup plus faible (de l'ordre de quelques % at.) et stable en profondeur. Cela suggère une oxydation en deux temps : de faibles concentrations d'oxygène auraient été introduites uniformément dans le matériau lors de leur fabrication, puis leur surface se serait fortement suroxydée au cours de leur préparation et de leur stockage. Dans l'échantillon non poli, la concentration en extrême surface est également très élevée mais diminue moins brutalement vers des concentrations plus faibles en profondeur. L'absorption et la pénétration en profondeur de l'oxygène plus importantes semblent être facilitées par la plus grande rugosité de surface de l'échantillon F-UC-4/3c.

Cependant, il n'a pas été possible de déterminer cette valeur. Au premier ordre, c'est donc le polissage des échantillons issus du procédé de référence qui permet de limiter leur oxydation en surface, par diminution de leur surface spécifique. Les conditions utilisées lors de cette étape de préparation ne semblent en revanche pas jouer un rôle important.

La figure 4.25 présente les profils de concentrations en oxygène en fonction de la profondeur dans les échantillons polis F-UC-4/3b, F-UC-4/6b et F-UC-4/10 qui ont été frittés sous des atmosphères différentes : respectivement sous argon, sous vide primaire, et lors d'un cycle débutant sous vide et se terminant sous argon (voir tableau 2.5 page 66). Les concentrations en oxygène de l'échantillon F-UC-4/3b sont plus faibles que celles de l'échantillon F-UC-4/10, elles-mêmes plus faibles que celles de l'échantillon F-UC-4/6b. Sous un vide d'environ  $3.10^{-2}$  mbar (voir partie 2.7.2), la suroxydation en surface semble aussi avoir pénétré plus profondément l'échantillon F-UC-4/6b.

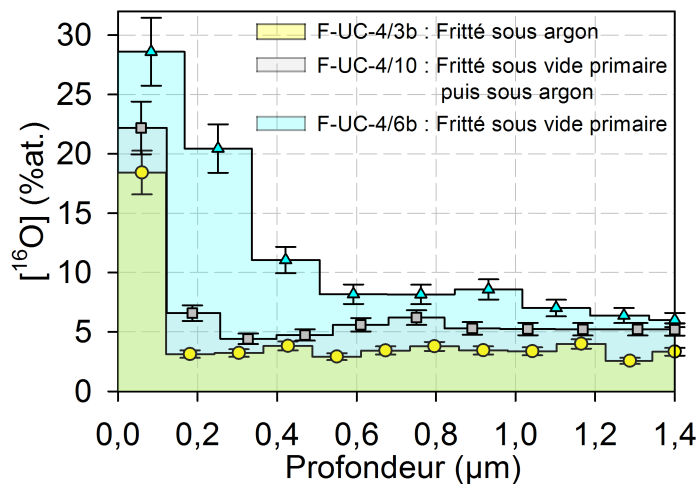


Figure 4.25 – Profils de concentration en oxygène en profondeur pour les échantillons F-UC-4/3b, F-UC-4/6b et F-UC-4/10

La pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de frittage peut être invoquée pour expliquer ces différences [Raveu et al.]. Sous vide primaire, elle peut être estimée inférieure ou égale à  $6.10^{-6}$  bar (soit 0,2 fois la pression du vide primaire). Dans l'argon de 1 bar, elle est inférieure à  $10^{-7}$  bar d'après les spécifications données par le fournisseur (voir annexe F). Ainsi il semble préférable de fritter les échantillons sous une atmosphère d'argon à faibles teneurs en impuretés plutôt que sous vide primaire, puisque cette dernière atmosphère est plus oxydante. Par ailleurs, le compact fritté provient de poudres de carbure broyées et pressées en boîte à gants inertée sous azote, l'atmosphère contenant des quantités d'impuretés oxydantes variables (Cf. tableau 2.5 page 66). Dans ce contexte, il n'est pas exclu que les teneurs en impuretés (en oxygène en particulier) aient également un impact significatif sur les concentrations en oxygène mesurées à la surface des échantillons après frittage.

Tous les profils d'oxygène en fonction de la profondeur mesurés à la surface des échantillons issus du procédé de référence présentent des teneurs en oxygène particulièrement importantes en extrême surface (jusqu'à environ 150 nm) de plusieurs dizaines de % at., puis des concentrations plus faibles de l'ordre de quelques % at. plus en profondeur. Cette observation semble en lien avec les premiers résultats obtenus en PAS (Cf. section 4.2.2.3), qui indiquent la présence d'une couche plus fautée en extrême surface des échan-

tillons, ce qui suggère que cette technique pourrait être sensible à l'oxydation dans le carbure d'uranium. Ce n'est apparemment pas le cas de la spectroscopie Raman, puisqu'aucun signal caractéristique n'apparaît sur le spectre d'un échantillon laissé sous air pendant plusieurs heures.

Des concentrations moyennes en oxygène ont été calculées en intégrant les profils de concentration en oxygène en extrême surface ( $z < 150$  nm) ainsi qu'en profondeur ( $z > 150$  nm). Le tableau 4.2 récapitule ces résultats. Il faut cependant noter que l'analyse réalisée est très locale, sur quelques milliers de microns carrés et sur moins de  $2\ \mu\text{m}$  de profondeur (voir partie 3.5.5), si bien que les valeurs reportées ne sont pas forcément représentatives de la totalité des échantillons (d'autant plus que les échantillons semblent hétérogènes, voir section 4.2.2.1). Enfin, les concentrations d'oxygène en profondeur peuvent être surestimées, jusqu'à une valeur de 30 % en relatif, du fait que le fond de radioactivité alpha des échantillons n'a pas été soustraits ici (voir annexe J).

Nom	Frittage	Polissage	Stockage	Rapport C/U	$<^{16}\text{O}>$	$^{16}\text{O}$ $z < 150$ nm	$^{16}\text{O}$ $z > 150$ nm
F-UC-4/3a	Ar	Eau	8 mois	1,050	4,86	12,82	3,05
F-UC-4/3b	Ar	Huile	1 mois	0,857	4,62	10,78	3,38
F-UC-4/3c	Ar	Non-poli	-	1,015	8,55	17,88	6,68
F-UC-4/6b	Vide	Huile	8 mois	0,866	9,99	24,52	7,09
F-UC-4/10	Vide + Ar	Huile	7 mois	0,949	7,88	16,33	6,61

Tableau 4.2 – Résultats d'analyse par faisceau d'ions : échantillons fabriqués selon le procédé de référence 2.2, avec  $<^{16}\text{O}>$  la concentration moyenne en oxygène. Le stockage correspond au temps de conservation des échantillons entre leur polissage et leur analyse. Toutes les concentrations sont exprimées en % at.

La teneur globale en oxygène dans le volume de l'échantillon F-UC-4/5 (voir tableau 2.5 page 66) a été estimée par fusion réductrice au CEA/DEC/LEFCA. La valeur trouvée est de  $0,36 \pm 0,12$  % at. (voir annexe H). Elle est un ordre de grandeur inférieure aux valeurs qui sont mesurées par NRA dans les premiers microns sous la surface des échantillons. Cela laisse supposer que la concentration d'oxygène moyenne mesurée par NRA à  $z > 0,2\ \mu\text{m}$  n'est pas représentative du cœur des échantillons : elle est vraisemblablement impactée par les phénomènes d'oxydation qui ont lieu à leur surface lorsqu'elle est exposée à une atmosphère oxydante.

Dans les figures 4.26, 4.27, 4.28 et 4.29 sont présentées les cartographies du rapport C/U et de la teneur en oxygène des échantillons F-UC-4/3b, F-UC-4/3c, F-UC-4/6b et F-UC-4/10 respectivement, obtenues en balayant le faisceau d'analyse micrométrique incident (voir partie 3.4.2.1) sur des surfaces carrées de  $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$ . Les cartographies de l'échantillon F-UC-4/3a ont déjà été présentées dans la partie 3.5.6 (figure 3.33 page 100).

Les distributions du rapport C/U et de la teneur en oxygène mesurées sont vraisemblablement corrélées. Les cartographies révèlent en effet des zones à fortes concentrations en carbone qui semblent correspondre à des petites inclusions de dicarbure d'uranium (de C/U souvent proche de 2). Ces inclusions sont certainement en majorité des résidus d' $\alpha\text{-UC}_2$  (voir partie 4.2.1.1), ce composé étant un intermédiaire réactionnel de la réaction de carbothermie mise en œuvre pour synthétiser le carbure (voir partie 4.2.1.1). Les concentrations en oxygène sont plus importantes dans l' $\text{UC}_2$ . Cela peut être expliqué par une plus forte contamination en

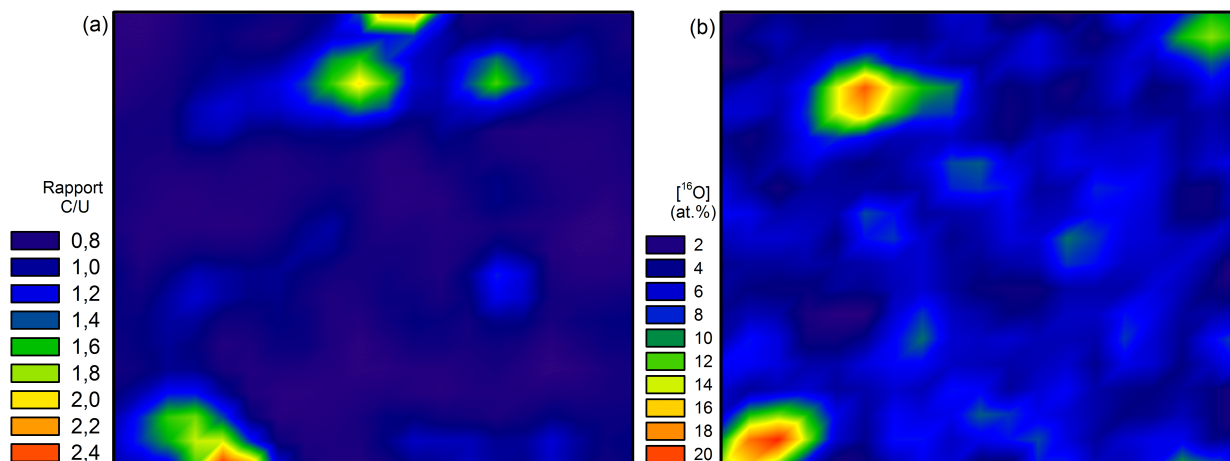


Figure 4.26 – Cartographies l'échantillon 3b. Le côté du carré représenté 60  $\mu\text{m}$ .

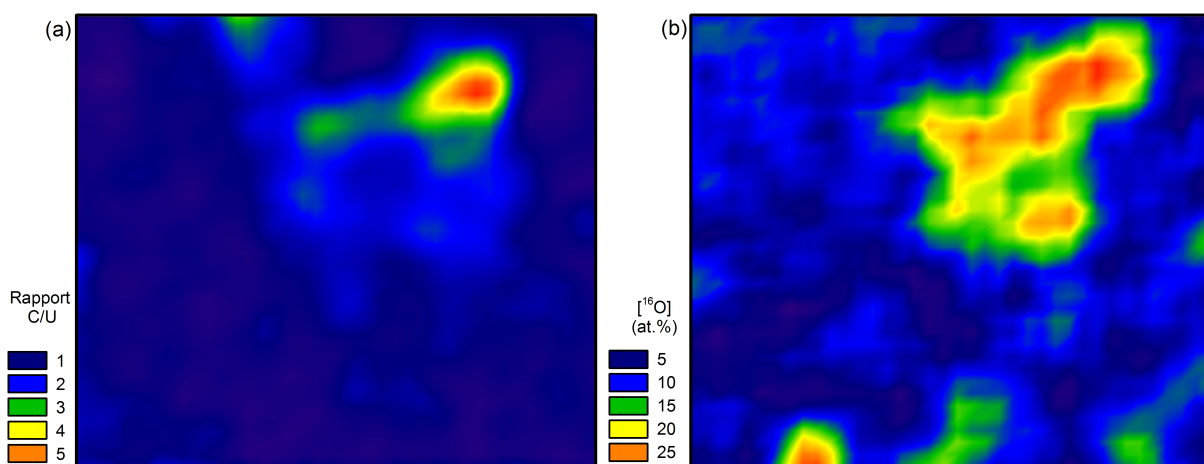


Figure 4.27 – Cartographies pour l'échantillon 3c. Le côté du carré représenté 60  $\mu\text{m}$ .

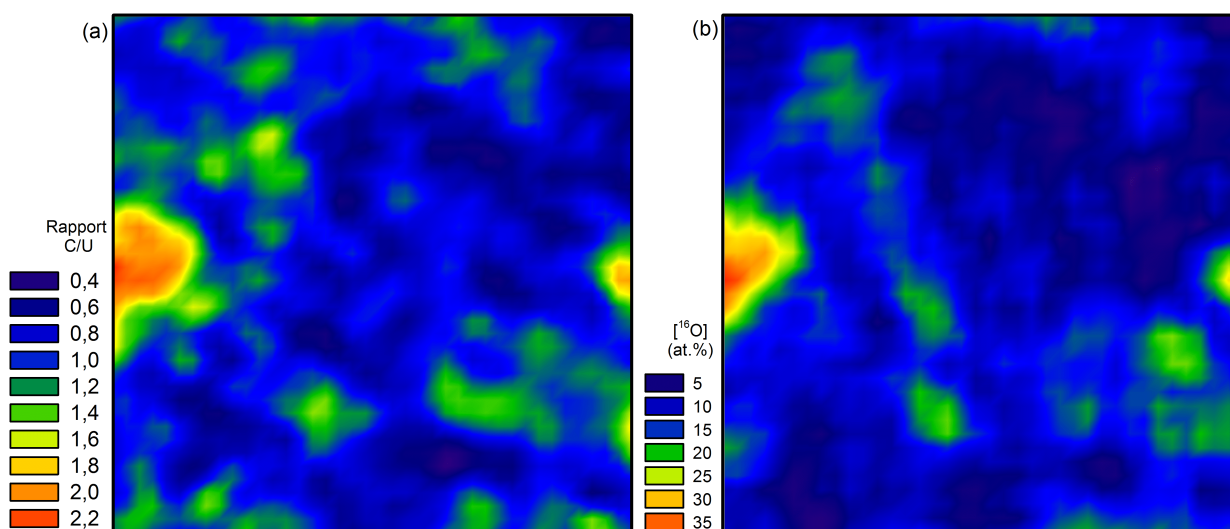


Figure 4.28 – Cartographies pour l'échantillon 6b. Le côté du carré représenté 60  $\mu\text{m}$ .

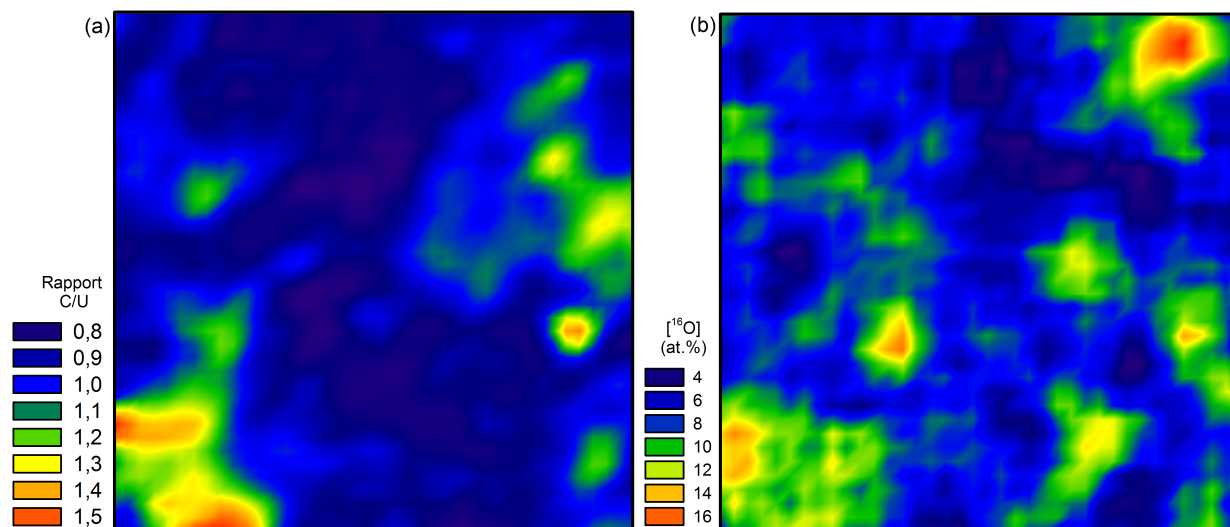


Figure 4.29 – Cartographies pour l'échantillon 10. Le côté du carré représenté 60  $\mu\text{m}$ .

oxygène d' $\text{UC}_2$  lors des étapes de fabrication avant frittage, ce qui devrait se traduire par de plus fortes concentrations en oxygène sur toute la profondeur de ces inclusions. Cette observation peut également provenir d'une oxydation préférentielle du dicarbure après frittage des pastilles, qui se traduirait plutôt par des concentrations en oxygène plus importantes en extrême surface des inclusions d' $\text{UC}_2$ .

Pour déterminer quelle hypothèse paraît la plus pertinente, les spectres d'oxygène de petites zones correspondant au monocarbure (zone 1 sur la figure 4.30) et au dicarbure (zone 2 sur la figure 4.30) ont été extraits et normalisés (nombre de pixels considérés dans chaque cas). Les profils en oxygène correspondant à ces spectres (voir partie 3.5.5) n'ont dans ce cas pas été extraits du fait de la très faible statistique des signaux extraits (moins de 200 coups au total). Le signal oxygène dans l'inclusion de dicarbure est plus important à haute énergie, alors qu'il est du même ordre de grandeur que le signal dans l'UC à basse énergie. Or la gamme de haute énergie sur le spectre correspond à l'extrême surface des échantillons (voir partie 3.5.2). Les inclusions d' $\text{UC}_2$  ne contiennent donc un surcroît d'oxygène qu'en extrême surface, ce qui indique qu'elles s'oxydent préférentiellement lors de la préparation et du stockage des échantillons après frittage [Raveu et al.].

#### 4.3.2.2 Procédé dans BÀGCARA

Les nouvelles fabrications réalisées dans BÀGCARA sous argon inerté (voir partie 2.3) ont notamment pour vocation de limiter les teneurs en impuretés du fait que tout le processus de fabrication et de préparation se déroule dans une atmosphère contenant moins de 4 ppm d' $\text{O}_2$  et 0,1 ppm d' $\text{H}_2\text{O}$ . Les pastilles fabriquées via ce procédé possèdent un bel éclat métallique qui indique que ce résultat a probablement été atteint (voir Figure 2.27.a partie 2.11). Cela n'a cependant pu être vérifié par aucune des techniques mises en œuvre (analyses par faisceau d'ions et par fusion réductrice). Les concentrations d'oxygène très importantes détectées sont dans ce cas probablement dues au fait que les échantillons sont passés sous air pour réaliser les caractérisations.

Deux échantillons fabriqués et préparés dans les mêmes conditions et en même temps ont été analysés

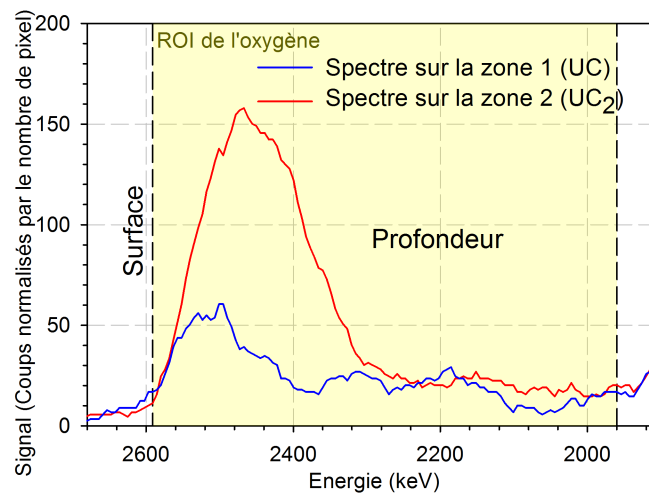


Figure 4.30 – Spectres NRA de l'oxygène montrant une oxydation préférentielle en surface du dicarbure.

par NRA (voir partie 3.4.2.3). Ils ont été frittés sous vide primaire, atmosphère *a priori* relativement oxydante comparée à l'argon (voir partie 4.3.2.1). Les profils sont présentés en figure 4.31. Bien qu'ils révèlent des valeurs de concentration d'oxygène très élevées, supérieures en moyenne à tout ce qui a pu être mesuré dans les échantillons issus du procédé de référence (voir partie précédente 4.3.2.1), ils sont radicalement différents. Un des carbures comporte une teneur en oxygène fixe supérieure à 60% at. sous les premiers microns sous la surface, tandis que l'autre est suroxydé en extrême surface à hauteur d'une trentaine de pourcents, avec une concentration d'oxygène qui décroît d'un ordre de grandeur sur le premier micron à partir de la surface de l'échantillon.

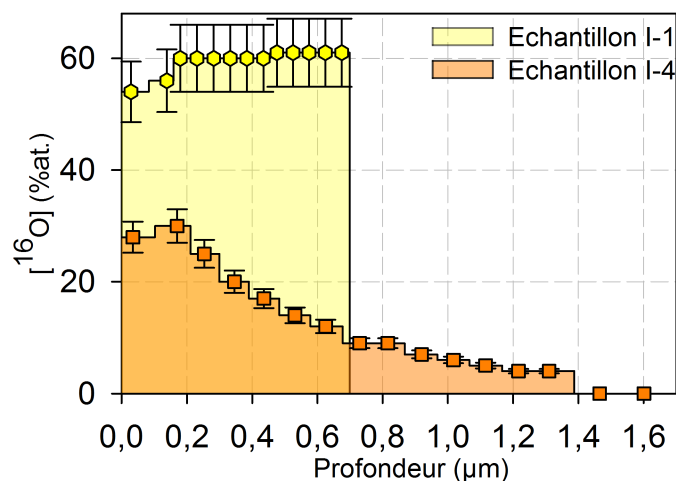


Figure 4.31 – Profils de concentration en oxygène en profondeur pour deux échantillons frittés sous vide.

Les mesures NRA sont par ailleurs relativement reproductibles sur une même zone d'un même échantillon, même lorsque la configuration expérimentale change, comme le montre la figure 4.32. Les différences entre profils constatées sur la figure 4.32 ne proviennent donc pas d'un problème de mesure mais bien du caractère aléatoire et imprévisible de leur oxydation de surface une fois qu'ils ont été exposés à l'air. Ces analyses pourraient expliquer la caractère destructeur de l'oxydation dans le cas des échantillons fabriqués dans

BàGCARA.

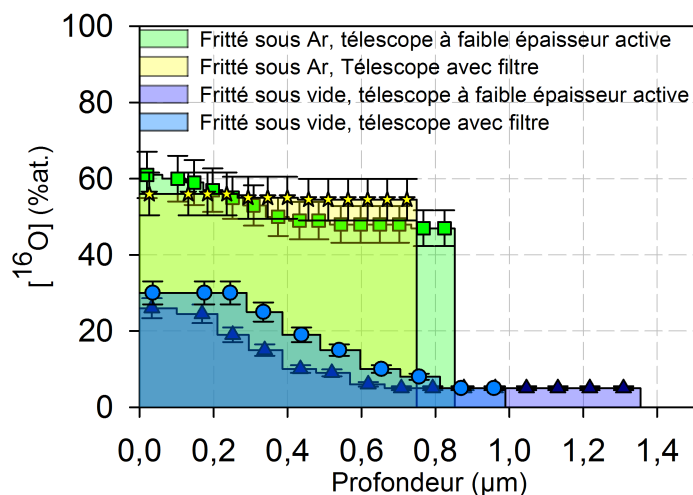


Figure 4.32 – Profils de concentration en oxygène en profondeur pour de deux échantillons analysés à 135 °C avec un télescope avec récupération des alpha sur la fenêtre d'entre (faible épaisseur de détection active) (Cf. partie 3.4.2.2) et un télescope avec sélection du signal alpha sur le détecteur arrière (filtre) (Cf. partie 3.4.2.3).

Leur oxydation n'est d'ailleurs pas nécessairement uniforme sur l'ensemble de leur surface, comme le montre la comparaison de deux profils d'oxygène issus de l'analyse de deux zones distinctes d'un même échantillon, reportés sur la figure 4.33.

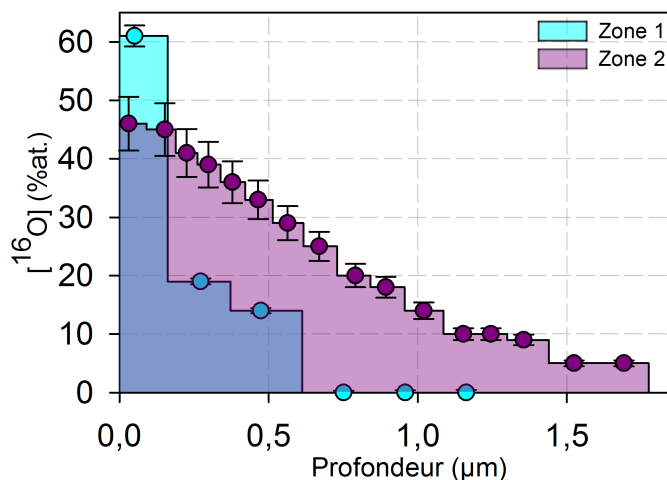


Figure 4.33 – Profils de concentration en oxygène en profondeur pour un même échantillon, sur deux zones distinctes.

Les échantillons peuvent finalement être classés en deux catégories vis-à-vis de leur oxydation. D'une part, il y a des échantillons fortement oxydés en surface mais avec des concentrations en oxygène qui décroissent en profondeur, regroupés sur la figure 4.34.a. D'autre part se distinguent les échantillons qui révèlent une concentration d'oxygène supérieure à 50 % at. en moyenne, qui varie peu dans la profondeur de l'échantillon (voir figure 4.34.b). Les échantillons I-2-2 et I-6 ont par ailleurs été soumis à des recuits



sous Ar et Ar/H<sub>2</sub> (5 %) pendant une heure à 1100 °C respectivement. Leur profil d'oxygène sur la figure 4.34.b présentent des teneurs en oxygène très élevées bien que leur forme soit singulière, avec un pic de concentration vers 300 nm de profondeur sans que cela puisse être à ce jour expliqué.

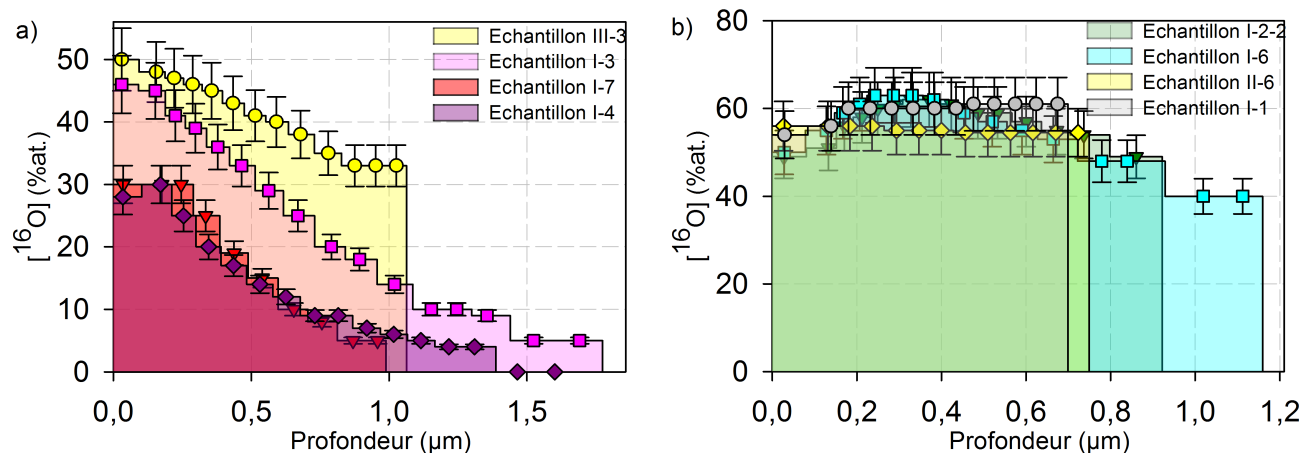


Figure 4.34 – Profils de concentration en oxygène pour a) des échantillons fortement oxydés en surface avec des teneurs en oxygène qui diminuent en profondeur et b) des échantillons avec des concentrations en oxygène peu variables et supérieures à 50 % at. Les échantillons I-2-2 et I-6 ont été recuits à 1100 °C pendant 1 heure sous argon et Ar/H<sub>2</sub> (5%) respectivement.

Il est important de noter que dans les échantillons les plus oxydés, le rapport O/U est autour de 2, comme le montre le tableau récapitulatif 4.3. Cela suggère que dans les échantillons fabriqués dans BâGCARA, de l'UO<sub>2</sub> ± x voire des oxydes supérieurs comme U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ou U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> se sont formés à la surface des échantillons. Ces composés oxydés sont d'aspect très foncé et mat. Cela explique que les échantillons changent rapidement d'aspect une fois passés sous air, passant du brillant métallique au gris foncé mat.

Nom	Frittage	Recuit	C/U	< <sup>16</sup> O>	O/U
I-1	Vide	-	0,653	60,44 at. %	2,54
I-2-2	Vide	Ar/ 1100 °C	0,706	56,63 at. %	1,99
I-3	Vide	-	0,737	15,21 at. %	0,32
I-4	Vide	-	0,710	6,66 at. %	0,12
I-6	Vide	Ar/H <sub>2</sub> /1100 °C	0,682	51,07 at. %	1,65
I-7	Vide	-	0,664	12,02 at. %	0,24
II-6	Ar	-	0,641	54,77 at. %	2,01
III-3	Ar/H <sub>2</sub>	-	0,654	37,56 at. %	0,99
I-7*	Vide	-	0,801	6,51 at. %	0,13
II-6*	Ar	-	0,385	49,29 at. %	1,42
I-3**	Vide	-	0,761	4,05 at. %	-

Tableau 4.3 – Résultats d'analyse par faisceau d'ions : échantillons fabriqués dans BâGCARA (voir partie 2.3).



Le tableau 4.3 reporte des C/U très inférieurs à 1 et systématiquement en-deçà de la stœchiométrie des échantillons issus du procédé de référence (voir tableau 2.5 page 66). La stœchiométrie des échantillons en volume est pourtant située autour de 1 après fabrication, comme le montre le tableau 4.4. Ce tableau réunit les résultats d'analyses destructives par fusion réductrice et par oxydation totale par thermobalance (conditions d'expérience détaillées dans les annexes A et H respectivement) menées sur des échantillons fabriqués dans BÀGCARA (cf. tableau 2.6 page 67). Il semble donc que la matrice de carbure d'uranium soit devenue significativement sous-stœchiométrique en surface du fait de sa forte oxydation. Le mécanisme d'oxydation par substitution des atomes de carbone par les atomes d'oxygène proposé dans la littérature [Holleck and Kleykamp, 1987] (voir partie 1.3.1) prend du sens dans ce contexte, bien que le devenir des atomes de carbone ainsi substitués reste à déterminer.

Nom	C/U $\pm$ 0,07	Teneurs en oxygène (% at.)
I	1,107	1,66
II	1,026	2,01
III	1,010	4,71
IV	0,991	2,86

Tableau 4.4 – Rapport C/U (thermobalance) et teneurs en oxygène (fusion réductrice) globaux obtenus pour les échantillons fabriqués dans BÀGCARA (voir partie 2.3).

Les analyses par fusion réductrice confirment par ailleurs les fortes concentrations en oxygène qui sont présentes dans les échantillons : le tableau 4.4 reporte des valeurs de l'ordre de quelques % at., un ordre de grandeur au-dessus de la concentration mesurée par cette même technique sur un échantillon issu du procédé de référence (voir partie précédente 4.3.2.1).

Une analyse en réflexion sur le synchrotron de l'E.S.R.F a également été réalisée sur la ligne BM32. La profondeur sondée est dans ce cas inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Les échantillons analysés ont été emballés dans du Kapton® dans BÀGCARA afin de confiner la matière radioactive mais également de limiter leur exposition à l'air. Malgré ces précautions, les échantillons se sont dégradés, comme le montre la figure 4.35.a. La fissuration du carbure a été constatée : celle-ci résulte vraisemblablement de la forte oxydation des échantillons qui conduit à une fracturation, notamment aux joints de grains (voir partie 2.11). Le diagramme correspondant en figure 4.35.b révèle un éclatement des tâches de diffraction : cela est caractéristique de contraintes mécaniques à la surface de l'échantillon [Richard et al., 2012].

Tous ces résultats forment un tissu de présomptions qui tend à valider le scénario suivant :

- Le carbure d'uranium fritté absorbe très facilement les atomes d'oxygène présent dans son environnement, au moins dès l'ambiante, et ce de manière hétérogène.
- L'insertion des atomes d'oxygène se fait par substitution du carbone présent. Dans les stades d'oxydation les plus avancés, des oxydes d'uranium finissent par se former.
- Le carbure oxydé a un paramètre de maille plus faible que le composé pur. Moins la surface du carbure est oxydée au départ, plus la contraction des volumes qui s'oxydent sera importante.
- Les contraintes différentielles qui résultent de l'oxydation peuvent conduire à la fissuration du matériau, notamment aux joints de grains.

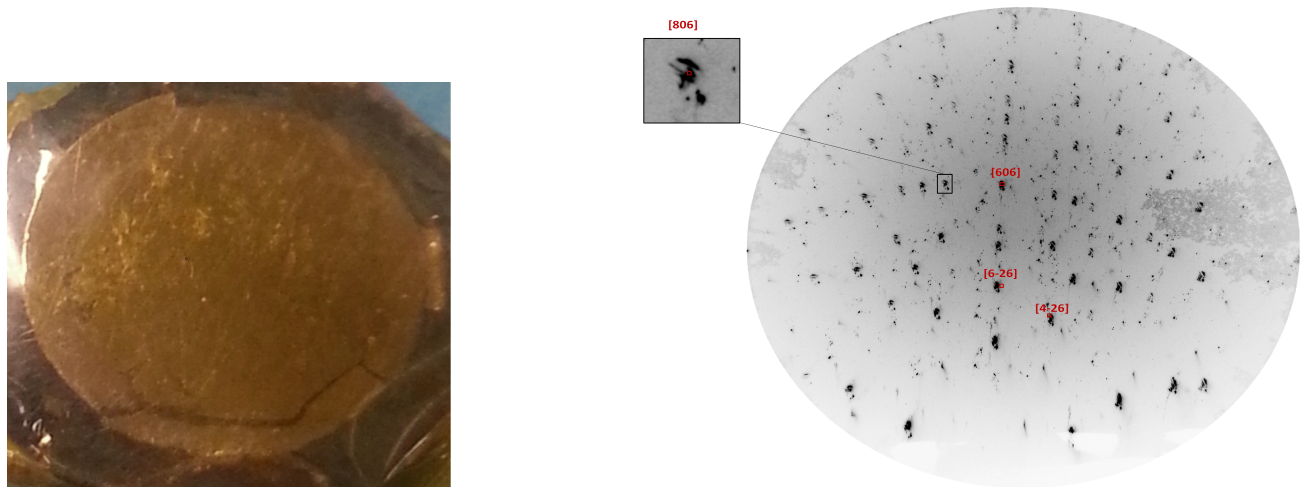


Figure 4.35 – a) Photographie d'un échantillon d'UC fissuré sous Kapton® de diamètre 8,5 mm et b) cliché de  $\mu$ -DRX Laué mesuré sur un grain d'un polycristal d'UC. La forme des taches est illustrée par le zoom autour de la réflexion 806. Cette forme très éloignée d'une gaussienne traduit l'écroutissage de la surface résultant de son oxydation à l'air.

- Dans le matériau dégradé, l'oxydation par corrosion fissurante est accélérée de manière très hétérogène au niveau des surfaces libres créées. Cela finit par se traduire par la pulvérisation du polycristal.

## 4.4 Test de comportement de l'hélium

### 4.4.1 Expérience

Dans le combustible mixte (U,Pu)C soumis en réacteur à un spectre de neutrons rapides, des quantités importantes d'hélium devraient être générées. Celles-ci devraient continuer de s'accroître par décroissance alpha des actinides mineurs dans le combustible utilisé en situation d'entreposage. L'étude du comportement de cet élément dans la phase monocarbure présente donc un intérêt certain. Dans ce contexte, un premier essai d'expérience de diffusion a été réalisé au CNRS/IN2P3/CENBG sur la plateforme PIAGARA [Gilbert et al., 2011], qui permet de réaliser de la spectroscopie de désorption en température TDS avec une grande sensibilité (limite de détection située aux environs de  $10^{11}$  atomes d'hélium).

Un échantillon d'UC fabriqué dans BâGCARA (voir partie 2.3) a été implanté en  $^4\text{He}$  de 400 keV à une fluence de  $2 \cdot 10^{13}$  atomes/cm<sup>2</sup> au CNRS/IN2P3/IPNL. Le profil d'implantation simulé par SRIM2011 [Ziegler et al., 2010] est reporté sur la figure 4.36, ainsi que le profil des défauts générés en faisant l'hypothèse que l'énergie seuil de déplacement des atomes est de 25 KeV [Kinchin and Pease, 1955]. Dans ces conditions, la concentration maximale de gaz est très faible, ce qui permet de limiter l'endommagement résultant de son implantation ainsi que la concentration en gaz. Ces deux facteurs ont tendance à favoriser la précipitation de l'hélium. Or, la détermination par TDS d'un premier coefficient de diffusion du gaz dans la phase monocarbure, aussi apparent soit-il, implique qu'une partie du gaz doit être relâché en dehors du matériau pour être détecté par spectrométrie de masse. La température maximale qui peut être atteinte dans PIAGARA est d'environ 1350 °C, or à cette température les relâchements d'hélium restent modérés

dans les matériaux métalliques denses (comme le Mo [Viaud et al., 2009]), c'est pourquoi il est nécessaire de limiter autant que possible la précipitation.

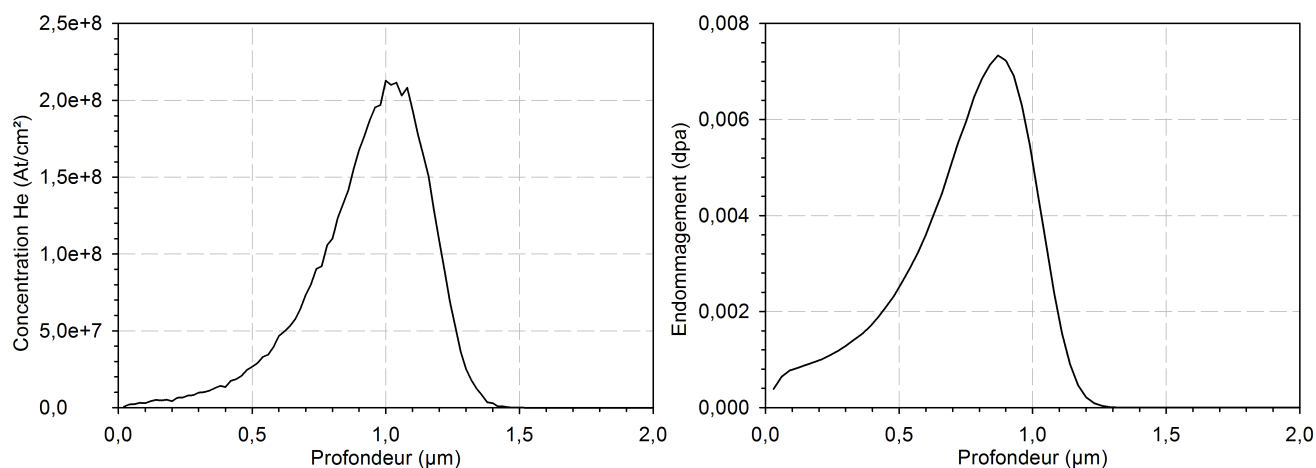


Figure 4.36 – a) Profil d'implantation de l'hélium dans UC (densité 12,9) et b) profil de d'endommagement simulés avec SRIM2011 [Ziegler et al., 2010].

Un traitement thermique comprenant deux paliers isothermes à 1000 °C pendant 1 heure et 30 minutes et à 1270 °C pendant 1 heure a été réalisé dans le four de l'installation, présenté sur la figure 4.37. La vitesse de montée est de 100 °C.min<sup>-1</sup> une fois le palier terminé le chauffage est coupé. Les autres détails afférents au déroulement de l'expérience sont décrit en annexe K.

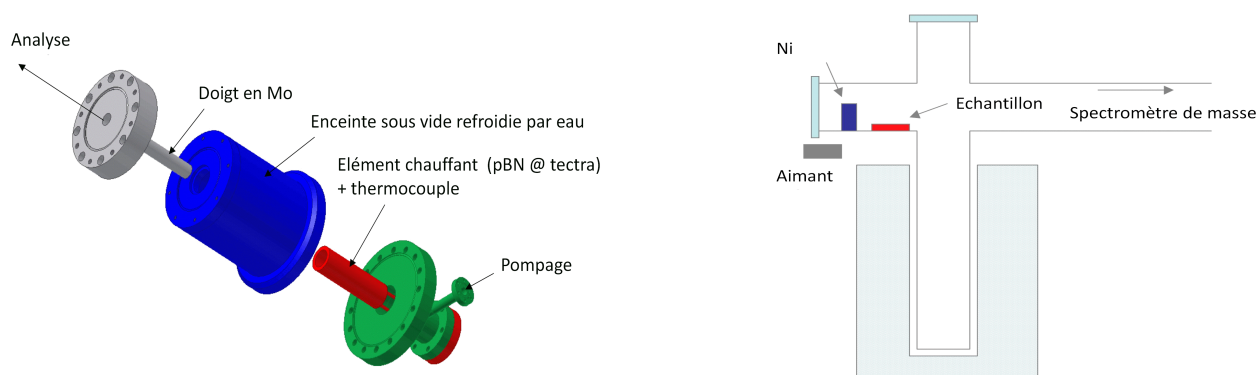


Figure 4.37 – Four d'extraction et zone de stockage de l'échantillon avant analyse.

Le pourcentage de relâchement est estimée en faisant l'hypothèse que la quantité initialement implantée est exactement de  $2 \cdot 10^{13}$  atomes/cm<sup>2</sup>, bien qu'il puisse y avoir en principe un écart de plusieurs pourcents lié à la précision sur la mesure de charges (voir partie 3.4.2). La courbe de relâchement d'hélium mesurée est montrée sur la figure 4.38. Elle est constituée de deux phases de relâchement successifs correspondants aux paliers isothermes de traitement thermique à 1000 et 1270 °C.

Il faut également noter qu'un test de relâchement similaire sur des échantillons issus du procédé de référence (voir partie 2.2) implantés en <sup>3</sup>He de 500 keV à  $10^{16}$  atomes/cm<sup>2</sup> a été réalisé au CNRS/CEMHTI dans l'installation DIADDEM [Chamssedine et al., 2014]. Aucun relâchement n'a été détecté lors d'un

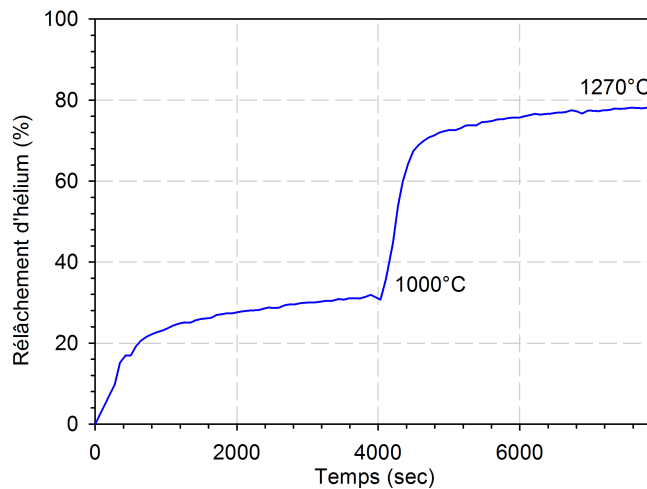


Figure 4.38 – Courbe de relâchement d'hélium mesurée pour un échantillon de carbure d'uranium fabriqué dans BÀGCARA.

traitement thermique à 700 °C pendant une heure. Il faut noter que dans ce cas, non seulement la température est relativement faible mais aussi la fluence d'implantation est beaucoup plus élevée du fait de la sensibilité plus limitée de la technique d'analyse par réactions nucléaires mise en œuvre [Sauvage et al., 2005]. Lors du traitement thermique à 1000 °C, l'échantillon de carbure a formé un composé eutectique avec le porte-échantillon en Mo (formation d'U-Mo [Peniel et al., 2013]) si bien qu'il n'a pas été possible d'interpréter les résultats.

Enfin des tests de désorption du krypton (un gaz de fission) ont également été réalisés sur des échantillons fabriqués dans BÀGCARA et implantés en  $^{83}\text{Kr}$  de 250 keV à  $10^{11}$  atomes/cm<sup>2</sup> au CNRS/IN2P3/IPNL. Les échantillons étaient fortement oxydés (aspect foncé mat, voir partie 2.12) lorsqu'ils ont été réceptionnés au CNRS/IN2P3/CENBG bien que leur transport ait été réalisé sous des sachets vinyle tirés sous vide. Les échantillons sont passés sous air lorsqu'ils ont été implantés, ce qui a probablement induit leur oxydation. Un relâchement d'hydrocarbures très important a été constaté lors du chauffage d'un échantillon dans PIAGARA à 1300 °C, si bien qu'aucune mesure de relâchement de gaz n'a pu être réalisée. La surface de l'échantillon a en effet été réduite au cours du recuit sous ultra-vide ( $7.10^{-9}$  mbar avec pompage ionique), puisqu'elle a retrouvé un aspect métallique : sa composition pourrait être proche de l' $U_{\text{Métal}}$ . Ce dernier exemple illustre bien l'ampleur des difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre d'échantillons fabriqués dans BÀGCARA à destination d'études de R&D : ceux-ci semblent d'autant plus subir une oxydation corrosive qu'ils sont initialement pauvres en oxygène (voir partie précédente 4.3.2.2). Cependant, il faut noter que les atomes d'hélium avant d'être relâchés doivent traverser une zone très oxydée en proche surface.

#### 4.4.2 Simulation du relâchement d'hélium à 1000 °C

La courbe de relâchement d'hélium à 1000 °C visible sur la figure 4.38 de la partie précédente 4.4.1 a été interprétée par un modèle simple de diffusion au CNRS/IN2P3/CENBG. Le modèle a consisté à résoudre l'équation de Fick 4.1 en 1D,  $C(z,t)$  représentant le profil de concentration d'hélium en fonction de la profondeur et du temps. Le profil initialement implanté  $C(z,0)$  est celui qui a été simulé par SRIM2011,

présenté sur la figure 4.36. La condition limite nécessaire à la résolution de cette équation différentielle stipule que la concentration en surface est nulle ( $C(0,t) = 0 \forall t$ ).

$$j(z, t) = -D(z) \frac{\partial n(z, t)}{\partial z} \quad (4.1)$$

Le programme Flexpde a été utilisé, il est couramment employé au CNRS/IN2P3/CENBG pour la résolution d'équations différentielles par éléments finis à 1D, 2D ou 3D. Le coefficient de diffusion qui doit être déterminé afin de simuler au mieux le relâchement  $D(z)$  peut dépendre de la profondeur, puisque dans la zone d'implantation de nombreux défauts peuvent impacter la diffusion du gaz vers la surface de l'échantillon [Michel, 2011]. Une estimation a donc été réalisée en faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion prend deux valeurs différentes dans la profondeur des échantillons, la largeur de la zone de transition entre les deux étant arbitrairement fixée à 10 nm. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 4.39. La zone de transition se trouve à 675 nm de profondeur, ce qui ne correspond ni à la zone fortement suroxydée en surface dans les échantillons (voir partie 4.3.2.2), ni à la position du pic de défauts d'implantation simulé (voir figure 4.36).

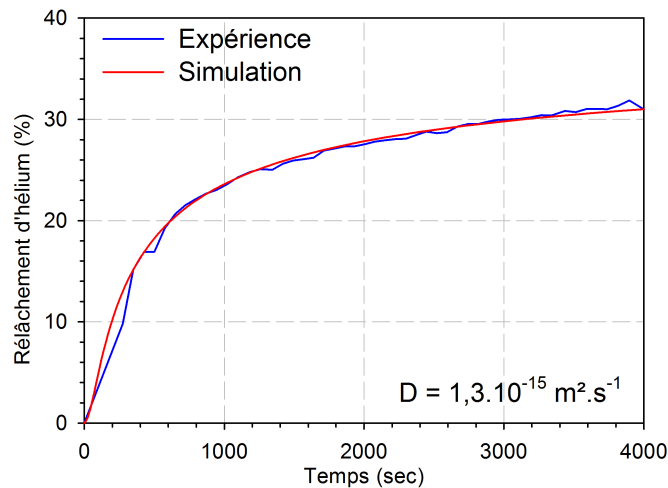


Figure 4.39 – Simulation de la courbe de relâchement d'hélium à 1000°C implanté dans un échantillon d'UC.

En l'absence d'autres résultats qui nous permettent de valider un tel modèle dans le cas présent, un coefficient de diffusion apparent a été plus simplement estimé en faisant l'hypothèse qu'une certaine fraction du gaz reste sous forme précipitée ou piégée dans les défauts lacunaires du matériau, cette quantité étant fixe dans toute la profondeur de l'échantillon. La qualité de la simulation du relâchement reste excellente, montrée en figure 4.39. Cette simulation permet de déterminer une valeur de  $1,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  à 1000 °C, la fraction mobile de gaz représentant 38 % de la quantité initialement implantée.

## 4.5 Conclusions

Les différentes caractérisations mises en place dans cette étude ont permis de déterminer la composition chimique et structurale, la densité et la microstructure des échantillons fabriqués par carbothermie suivant deux procédés : un procédé dont les étapes se déroulent essentiellement sous azote comportant de nombreux

passages sous air (procédé de référence) et un procédé réalisé dans une chaîne de boîte à gants inertée sous argon (BàGCARA) dans laquelle il n'y a plus de passages sous air.

La synthèse par carbothermie de la phase UC a confirmé le passage par un intermédiaire réactionnel ( $\alpha$ -UC<sub>2</sub>). Les fabrications réalisées dans BàGCARA permettent d'obtenir des échantillons mieux cristallisés que ceux obtenus avec le procédé de référence. La microstructure et l'aspect visuel des échantillons obtenus dans BàGCARA sont aussi meilleurs pour que ceux des échantillons du procédé de référence : homogénéité de la surface et de la taille de grains, pas de contraste de phases et aspect métallique gris clair. L'ensemble des frittages réalisés dans BàGCARA mènent à des échantillons avec des densités supérieures que ceux obtenus avec le procédé de référence. Les frittages sous vide et sous pressions de carbone contrôlée donnent les meilleurs résultats. D'autre part, le frittage sous vide permet d'obtenir un monocarbure présentant moins de secondes phases (UO<sub>2</sub> par exemple) que les frittages sous argon, argon hydrogéné ou avec un contrôle de la pression de carbone.

Cependant, malgré les précautions prises lors de l'élaboration des échantillons dans BàGCARA, les analyses par faisceau d'ions révèlent des teneurs en oxygène plus importantes que dans les échantillons fabriqués avec le procédé de référence. Il semble donc que plus le carbure d'uranium est exempt d'oxygène initialement, plus son oxydation sera rapide et intense. L'oxydation induit un rétrécissement de la maille cristalline du composé carbure : les contraintes mécaniques différentielles engendrées sont d'autant plus grandes que les différences de teneurs en oxygène sont importantes localement. Ces contraintes peuvent induire la fracturation du matériau notamment aux joints de grain et engendrer un mécanisme de corrosion fissurante conduisant à la perte de l'intégrité structurale du fritté par décohésion des grains.

Une étude plus poussée des mécanismes d'oxydation serait intéressante pour mieux valider et comprendre le comportement du matériau en présence d'oxygène. Les aspects purement cinétiques d'une telle étude (vitesse de pénétration de l'oxygène dans les différents régimes : diffusion thermique, corrosion fissurante, ... etc) présenterait tout d'abord un grand intérêt pour les calculs de dimensionnement industriels. Ensuite elle pourrait mettre en lumière les mécanismes mis en jeu : par exemple en couplant les techniques d'EBSA et d'analyse par faisceau d'ions, il devrait en principe être possible d'étudier l'oxydation différentielle des grains en fonction de leur orientation cristallographique, qui est probablement à l'origine de l'apparition de fissures le long des joints de grains.

Finalement, la voie de fabrication dans l'installation BàGCARA est bien adaptée à la production de monocarbure d'uranium très peu oxydé, mais dans ces conditions, la question de savoir si les études de comportement hors pile doivent être réalisées sur ce matériau se pose sérieusement. En effet, il paraît difficile de mener des études expérimentales sur un matériau qui s'oxyde rapidement et violemment et se transforme en poudre dès qu'il a été soumis à une atmosphère quelque peu oxydante. Il serait peut-être donc raisonnable de se focaliser dans ce cadre sur la fabrication de composés carbure représentatifs du matériau industriel, *i.e.* contenant des concentrations d'oxygène initialement de l'ordre du pourcent. Il est vrai que le carbure mixte (U,Pu)C irradié semble moins se détériorer du fait de son oxydation (voir partie 1.5), cette étude soulève tout de même le fait qu'il peut être contreproductif de vouloir trop diminuer les teneurs en oxygène présentes dans ce type de matériau. Cela est en effet susceptible d'aggraver considérablement les conséquences de son oxydation, en favorisant le mécanisme de corrosion fissurante. Il faut cependant noter que les échantillons de carbure d'uranium ne sont pas destinés à être manipulés sous air, même dans le

cas d'échantillons avec des quantités d'oxygène maîtrisées. La tenue à l'oxydation des échantillons n'était pas initialement compris dans ce travail, mais cet aspect c'est imposé de lui-même du fait des moyens de caractérisations utilisés.

# Conclusion générale

Les carbures d'actinides mixtes (U,Pu)C possèdent des propriétés intéressantes pour les réacteurs à neutrons rapides : leur grande densité en atomes fissiles ainsi que leurs excellentes propriétés thermiques en font potentiellement des combustibles à la fois économiques (cœurs plus compacts et plus efficaces) et sûrs (marge à la fusion élevée). Le monocarbure mixte (U,Pu)C pourrait être bien simulé par le monocarbure d'uranium UC, puisqu'ils possèdent des structures cristallines très similaires. Le diagramme de phase montre néanmoins que ce composé est difficile à obtenir à basse température (en-dessous de 1119°C), c'est pourquoi le dosage des réactifs est un enjeu important pour obtenir un matériau sans seconde phase. Un défaut de carbone peut conduire à la présence d'une phase d'uranium métallique alors qu'un excès devrait favoriser la formation d'autres carbures (UC<sub>2</sub> ou U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>).

Bien que de nombreuses voies d'élaboration du carbure existent, la synthèse par carbothermie a été la plus largement mise en œuvre jusqu'à aujourd'hui et celle envisagée industriellement. Elle a été assez largement étudiée et permet *a priori* d'obtenir des échantillons de carbure frittés denses et homogènes. La synthèse par carbothermie implique la manipulation de poudres carbures qui sont particulièrement réactives avec l'oxygène, la vapeur d'eau et l'azote présents dans l'atmosphère environnante. En effet, sous air, le carbure peut réagir très violemment à température ambiante (risque de pyrophoricité). Sous atmosphère contrôlée, il est susceptible d'absorber les impuretés. La présence des éléments tels que O et N dans le carbure impacte d'une part le paramètre de maille du composé carbure, mais implique également une hydrolyse et une oxydation corrosive des échantillons. Cela se traduit par la détérioration par fissuration des échantillons et même leur destruction par décohésion des grains. Il est donc primordial de contrôler l'atmosphère dans laquelle les poudres sont manipulées.

Des spécifications importantes sur les échantillons ont été fixées afin qu'ils puissent être utilisés comme matériau simulant pour des études de R&D sur le comportement des combustibles mixtes. Ils doivent être les plus denses possibles afin de s'affranchir autant que possible des effets de porosité, les plus purs possibles et avec une taille de grain représentative du combustible mixte. La phase monocarbure est majoritaire dans le combustible c'est pourquoi des échantillons d'UC monophasiques et proche de la stœchiométrie (C/U = 1) sont désirés.

La synthèse du carbure repose sur la carbothermie entre de l'UO<sub>2</sub> et du carbone. Elle permet en effet, d'obtenir des échantillons relativement denses et aux caractéristiques relativement bien maîtrisées de manière reproductible. Pour limiter les passages sous air et donc le risque de pyrophoricité des poudres, une installation de boîtes à gants inertées sous argon (teneurs en oxygène et vapeur d'eau < 4 ppm) a été utilisée (procédé dans BâGCARA). Les améliorations du procédé de fabrication ont également porté sur différentes étapes du procédé. Pour cela, il a fallu s'assurer d'avoir des conditions de réaction carbothermique



permettant une réaction la plus complète possible pour synthétiser un matériau monophasique. Des étapes de broyage supplémentaires ont été ajoutées entre la carbothermie et le frittage des pastilles afin d'augmenter la densité du matériau fritté. Plusieurs atmosphères de frittage ont également été testées dans le but d'évaluer leur impact sur la pureté des échantillons (par rapport à l'oxygène en particulier).

Plusieurs techniques expérimentales ont été mises en œuvre pour caractériser les échantillons de carbure obtenus. La méthode originale d'analyse par balayage d'un  $\mu$ -faisceau d'ions sur les échantillons a permis de déterminer la composition de surface : les profils d'oxygène en profondeur dans les premiers microns par simulation avec le logiciel SimNRA et la stœchiométrie moyenne des zones analysées. Cette technique repose sur des dispositifs de détection et une procédure de traitement des données particuliers et ont pour la première fois été mis en œuvre pour l'analyse de l'oxygène dans les matériaux contenant également du carbone. Les quatre configurations mises en place reposent sur la séparation des signaux produits par des réactions nucléaires avec l'oxygène et le carbone qui sans précautions se chevauchent. Des incertitudes importantes subsistent parfois concernant les données nucléaires (sections efficaces) des réactions mises en œuvre, et la méthode pourrait gagner en précision si des mesures complémentaires étaient réalisées. De plus, des améliorations du dispositif expérimental avec une chaîne électronique de sommation entre deux détecteurs ou encore la mise en place d'un doigt tournant couplé à une cage de Faraday permettraient une meilleure estimation de la charge d'analyse. Il est important de noter que cette technique peut être utilisée également sur le combustible mixte avec la ligne CASIMIR de l'accélérateur Van De Graaff du CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL. Une étude des systèmes thermodynamiques de type oxycarbures pourraient également être réalisée, et a déjà été faite pour des échantillons à base de titane et d'hafnium du SPCTS à Limoges.

L'étude de la formation de la phase UC lors de la carbothermie par DRX *in situ* à haute température a permis de confirmer le passage par un intermédiaire réactionnel ( $\alpha$ -UC<sub>2</sub>). D'autre part, la DRX en laboratoire a montré que les fabrications réalisées dans BÀGCARA permettent d'obtenir des échantillons mieux cristallisés que ceux fabriqués avec le procédé de référence. La microstructure et l'aspect visuel des échantillons obtenus dans BÀGCARA sont aussi meilleurs que ceux des échantillons du procédé de référence : homogénéité de la surface et de la taille de grains, pas de contraste de phases et aspect métallique gris clair. D'autre part, le frittage sous vide permet d'obtenir un monocarbure présentant moins de secondes phases (UO<sub>2</sub> par exemple) que les frittages sous argon, argon hydrogéné ou avec un contrôle de la pression de carbone. D'autres voies de synthèse seraient à considérer pour obtenir des échantillons sans oxyde (voie hydruure notamment) et sans oxygène.

D'autre part, malgré les efforts apportés lors de la fabrication et de la préparation des échantillons, mise à part la densité, il n'a pas été possible d'analyser les matériaux obtenus sans passage sous air. C'est pourquoi l'analyse par faisceau d'ions des échantillons fabriqués dans BÀGCARA révèlent des teneurs en oxygène plus importantes que dans les échantillons fabriqués avec le procédé de référence. En effet, le carbure d'uranium lorsqu'il est exempt d'oxygène initialement semble donc s'oxyder plus violemment et plus intensément. La présence d'oxygène dans le carbure implique un rétrécissement de la maille cristalline. Une oxydation hétérogène des échantillons induit des contraintes mécaniques entre les grains. Elles peuvent alors mener à la fracturation du matériau, notamment aux joints de grain, et détériorer grandement les échantillons par corrosion fissurante qui déchausse les grains et conduit alors à la perte de l'intégrité mécanique des

échantillons.

Il serait intéressant d'étudier les mécanismes d'oxydation afin de mieux valider et comprendre l'évolution du matériau lorsqu'il est en contact avec l'oxygène. L'étude de la vitesse de pénétration de l'oxygène lors de la diffusion thermique ou de la corrosion fissurante permettrait de nourrir les calculs de dimensionnement industriels. D'autre part, une étude des mécanismes mis en jeu pourraient être analysés par un couplage des techniques d'EBSD et d'analyse par réaction nucléaire. Il devrait, en effet, être possible de vérifier s'il existe un lien entre une oxydation préférentielle des grains et leur orientation cristallographique.

L'installation BÀGCARA est bien adaptée à la fabrication d'échantillons de monocarbure d'uranium très peu oxydés. Cependant, les caractérisations de ce matériau pose des problèmes : oxydation rapide et transformation en poudre par décohesion des grains lorsqu'il est en contact avec une atmosphère oxydante. La poursuite des études pourrait se concentrer d'une part sur des caractérisations sous atmosphère contrôlée pour étudier les phénomènes d'oxydation, et d'autre part sur la fabrication de composés carbure contenant des quantités d'oxygène représentatives du matériau industriel (de l'ordre du pourcent). Cette étude révèle qu'il est *a priori* contreproductif de chercher à obtenir un matériau carbure exempt d'oxygène. En effet, un matériau de ce type réagira beaucoup plus sévèrement lorsqu'il sera en contact avec une atmosphère oxydante entraînant sa fracturation. De plus, pour étudier le comportement des gaz, il est préférable de partir d'échantillons d'UC ayant subi une oxydation ou une contamination en oxygène contrôlée en concentration.

Cette étude a permis de développer une nouvelle technique d'analyse de l'oxygène dans les échantillons carburés directement quantitative. Cette méthode est applicable aux autres matériaux non-oxydes tels que les carbures mixtes d'uranium et de plutonium. Ce travail montre également l'importance de mieux comprendre le système ternaire U-C-O en envisageant la fabrication d'échantillons avec des teneurs d'oxygène contrôlées. De tels échantillons pourraient permettre de comprendre les mécanismes de corrosion fissurante observés dans cette étude.



# Acronymes

Symbole, acronyme	Signification
$a, c$	Paramètres de maille
ASTRID	Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration
BàG	Boîte à Gants
BàGCARA	Boîtes à gants CARbures d'Actinides
BET	Méthode de détermination de la surface spécifique établie par Brunauer, Emmett et Teller
C/U	Stœchiométrie de l'UC
CALPHAD	CALculation and PhAse Diagrams
CEMHTI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CENBG	Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux Gradignan
CFC	Cubique Faces Centrées
CNTP	Conditions normales de température et de pression
D <sub>50</sub>	Diamètre médian : taille pour laquelle 50% des particules ont une taille inférieure à D50
D <sub>90</sub>	Taille pour laquelle 90% des particules ont une taille inférieure à D50
DRX	Diffraction des rayons X
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
$f$	Profil d'oxygène
IBA	Ion Beam Analysis
IBANDL	Ion Beam Analysis Nuclear Data Library
ICDD	International Centre for Diffraction Data
$\lambda$	Conductivité thermique
LCU	Laboratoire du Combustible Uranium
LEEL	Laboratoire d'Etudes des Elements Légers
LEFCA	Laboratoire d'Études et de Fabrications Expérimentales de Combustibles Nucléaires Avancés
MEB	Microscopie Electronique a Balayage
NRA	Nuclear Reaction Analysis
P.I.D.	Porportionnel Intégral Dérivé
PDF	Powder Diffraction File
PIAGARA	Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des GAZ Rares en Aquitaine
Pu	Plutonium

Symbole, acronyme	Signification
Q	Charge d'analyse
$Q_R$	Dégagement de chaleur lié à la réaction R
$\rho$	Masse volumique
RBS	Rutherford BackScattering
REP	Réacteurs à eau pressurisée
RNR-Gaz	Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur gaz
RNR-Na	Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur sodium
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SPCTS	Science des Procédés Céramiques et de Traitements de surface
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
TNP	Traité de non prolifération de la matière nucléaire
$U_2C_3$	Sesquicarbure d'uranium
UC	Monocarbure d'uranium
$UC_2$	Dicarbure d'uranium
$UO_2$	Dioxyde d'uranium
(U,Pu)C	Carbure mixte d'uranium et de plutonium



# Annexes





## Annexe A

# Calcul des rapports C/U et O/U dans le cas d'un mélange $UO_{2+x}+C$

Lors de l'analyse par thermobalance d'un mélange  $UO_2+C$ , deux réactions qui se succèdent : l'oxydation d' $UO_{2+x}$  et la réaction d'oxydation du carbone en  $CO_2$  [Garcia, 2010]. L'équation d'oxydation de  $UO_2$  donne :



L'équation d'oxydation de C donne :



Pour le système la perte de masse associée, à cette réaction, est la suivante :

$$| Pertedemasse(\%) | = \frac{m(C)}{m(U_3O_8) + m(C)} \quad (A.3)$$

Or,

$$m(U_3O_8) = masse_{finale} \quad (A.4)$$

$$m(U_3O_8) = masse_{initiale}(1 + GaindeMasse)(1 - | Pertedemasse |) \quad (A.5)$$

ce paramètre est facilement accessible. D'où :

$$m(C) = \frac{| Pertedemasse | \times mfe}{1 - | Pertedemasse |} \quad (A.6)$$

Pour le système le gain de masse de la réaction A.1 est le suivant :

$$GaindeMasse(\%) = \frac{mfe - m(UO_{2+x})}{m(UO_{2+x}) + m(C)} \quad (A.7)$$

D'où,

$$m(UO_{2+x}) = \frac{mfe - m(C) \times GaindeMasse}{GaindeMasse + 1} \quad (A.8)$$

148 ANNEXE A. CALCUL DES RAPPORTS C/U ET O/U DANS LE CAS D'UN MÉLANGE  $UO_{2+x} + C$

La loi de conservation de la matière appliquée à l'équation A.1 permet d'écrire :

$$n(UO_{2+x}) = 3n(U_3O_8) \quad (A.9)$$

$$\frac{m(UO_{2+x})}{M(UO_2) + xM(O)} = 3 \frac{mfe}{M(U_3O_8)} \quad (A.10)$$

Et finalement,

$$x = \frac{m(UO_{2+x}) \times M(U_3O_8)}{3mfe \times M(O)} - \frac{M(UO_2)}{M(O)} \quad (A.11)$$

Récapitulatif :

$$Rapport_{C/U} = \frac{n(C)}{n(U)} = \frac{n(C)}{n(UO_{2+x})} = \frac{m(C)[M(UO_2) + xM(O)]}{m(UO_{2+x})M(C)} \quad (A.12)$$

$$Rapport_{O/U} = \frac{n(O)}{n(U)} = 2 + x \quad (A.13)$$

## Annexe B

### Données physiques des liquides classiquement utilisés pour l'imbibition, ainsi que celles du limonène

	d-limonène	Ethanol	Bromo-benzène	eau
n °CAS	5989-27-5	64-17-5	106-86-1	
Formule brute	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	H <sub>2</sub> O
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	136,24	46,068	157,008	18
Température d'ébullition (°C)	178	79	157	100
Solubilité dans l'eau	13,5 mg.L <sup>-1</sup> à 20 °C	totale	Insoluble	-
Soluble dans l'éthanol	oui	-	oui	-
Température d'auto-inflammation (°C)	255	400	565	-
Point éclair (°C)	48	13 (pur)	51	-
P saturante (Pa) à 20 °C	190	5800	400	
Masse volumique à 20 °C	845,05	789,3	1495	1000
Viscosité (mPa.s ) à 25 °C	0,93	1,25	1,074	0,89
Tension de surface mN/m à 25 °C	25	21,97	35,24	72,8



## **Annexe C**

### **Données physiques du limonène**

Température K	Température °C	Densité kg.cm <sup>-3</sup>	Viscosité mPa.s	P saturante kPa	Ln P saturante Ln(kPa)
273	0	860,911	1,25	0,030	-3,50
274	1	860,118	1,23	0,033	-3,41
275	2	859,325	1,21	0,036	-3,33
276	3	858,532	1,19	0,039	-3,25
277	4	857,739	1,17	0,042	-3,17
278	5	856,946	1,16	0,046	-3,09
279	6	856,153	1,14	0,049	-3,01
280	7	855,360	1,12	0,053	-2,93
281	8	854,567	1,10	0,058	-2,85
282	9	853,774	1,09	0,062	-2,78
283	10	852,981	1,07	0,067	-2,70
284	11	852,188	1,06	0,073	-2,62
285	12	851,395	1,04	0,078	-2,55
286	13	850,602	1,03	0,084	-2,47
287	14	849,809	1,01	0,091	-2,40
288	15	849,016	1,00	0,098	-2,33
289	16	848,223	0,98	0,105	-2,25
290	17	847,430	0,97	0,113	-2,18
291	18	846,637	0,96	0,121	-2,11
292	19	845,844	0,94	0,130	-2,04
293	20	845,051	0,93	0,140	-1,97
294	21	844,258	0,92	0,150	-1,90
295	22	843,465	0,91	0,160	-1,83
296	23	842,672	0,89	0,172	-1,76
297	24	841,879	0,88	0,184	-1,69
298	25	841,086	0,87	0,197	-1,63
299	26	840,293	0,86	0,210	-1,56
300	27	839,500	0,85	0,225	-1,49

## Annexe D

# Exemples de rapports de pression $p_{H_2}/p_{CH_4}$ permettant d'obtenir de l'UC<sub>1,00</sub> calculés avec Thermocalc®

Le logiciel Thermocalc® se base sur la méthode de minimisation de l'énergie libre afin de réaliser des calculs thermodynamiques. Dans cette étude, il a été utilisé dans le but de déterminer les rapports de pressions favorables à la formation d'un monocarbure d'uranium stœchiométrique en fonction de la température.

Les macro employées ont été mises au point dans le cadre de travaux précédents dans le but d'optimiser les conditions de fabrications de carbures mixtes d'uranium et de plutonium par carbothermie [Goel and Dumas, 2012]. La base de données utilisée est la base quaternaire U-Pu-O-C [Guéneau et al., 2011].

Les calculs se placent dans un système avec les conditions initiales suivantes :

- $C/U = 1$  et  $n_U = 0,5$  ; pour fixer la stœchiométrie d'un échantillon de monocarbure d'uranium.
- $p = 1$  bar ; pour se trouver dans des conditions atmosphériques.
- $293 < T < 2143$  K ; pour faire varier la température entre 20 °C et 1870 °C.

Le potentiel chimique du carbone,  $\Delta \mu_C$ , est obtenu en fonction de la température, avec un pas de 60 °.

Une étude sur la fabrication de carbures mixtes, proposée par Anthony Samy [Anthony Samy et al., 1995], montre qu'il est *a priori* possible de contrôler la pression de carbone en supposant la réaction D.2, à laquelle est associée la constante de réaction  $K$  définie par l'équation D.3. En effet, l'activité du carbone, le seul solide, peut être considérée comme égale à 1.



$$K = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2 * p_C} = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \quad (D.2)$$

Or, le lien entre la constante de réaction et le potentiel chimique du carbone est défini avec l'équation D.3.

$$\Delta \mu_C = RT \ln(a_C) = \Delta G_{f(CH_4)}^\circ + RT \ln\left(\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}\right) \quad (D.3)$$



Il est ainsi possible, en calculant l'énergie libre de formation du  $CH_4$ , noté  $\Delta G^\circ_{f(CH_4)}$ , de déterminer les valeurs de pression de  $CH_4$ , puis de  $H_2$  et donc le rapport de pression nécessaire à la formation d'UC stœchiométrique. L'ensemble des rapports dans la gamme de température explorée est présentée dans le tableau D.1.

Température (K)	Température (°C)	$p_{H_2}/p_{CH_4}$	Température (K)	Température (°C)	$p_{H_2}/p_{CH_4}$
293	20	3813	1033	760	45
323	50	1967	1093	820	41
353	80	1156	1153	880	39
383	110	743	1213	940	37
413	140	513	1273	1000	35
443	170	377	1333	1060	33
473	200	288	1393	1120	32
503	230	230	1453	1180	31
533	260	188	1513	1240	29
563	290	158	1573	1300	29
593	320	136	1633	1360	28
623	350	118	1693	1420	27
639	366	111	1753	1480	27
673	400	97	1813	1540	26
733	460	80	1873	1600	26
793	520	69	1943	1670	25
853	580	60	2023	1750	25
913	640	54	2083	1810	25
973	700	49	2143	1870	24

Tableau D.1 – Ensemble des rapports de pression, calculés avec Thermocalc ®, favorables à la formation d'UC stœchiométrique entre 293 et 2143 K.

## Annexe E

# Protocole de polissage sous huile de paraffine (10 novembre 2011)

Matériel :

- Echantillon enrobé à polir
- Huile de paraffine
- Solution diamantée 1 ou 3  $\mu\text{m}$  à base d'huile pour drap diamant
- Papiers de polissage (P180, P400, P800, P1200) en SiC
- Drap type feutre pour suspension diamantée
- Bécher
- Polisseuse
- Bain ultrasons
- Limonène

Etapas à suivre :

1. Boucher l'évacuation de la polisseuse afin de ne pas introduire d'huile dans le circuit des effluents et tapisser le fond de la polisseuse avec du papier essuie-tout.
2. Régler la force à 10 N.
3. Fixer le papier P180, positionner l'échantillon, disposer quelques gouttes d'huile de paraffine sur le SiC de polissage et lancer un cycle de 30 secondes.
4. Vérifier que l'échantillon est bien dégagé de la résine. Si oui, passer à l'étape 5. Si ce n'est pas le cas, revenir à l'étape 3.
5. Plonger l'échantillon dans un bécher contenant de l'huile de paraffine. Mettre le bécher 3 minutes dans le bain d'ultrasons.
6. Mesurer la hauteur de l'échantillon pour référence.
7. Changer le papier de polissage. Utiliser le papier P400, positionner l'échantillon, ajouter quelques gouttes d'huile de paraffine et lancer un cycle de 2 minutes.

8. Mesurer la hauteur de l'échantillon. La hauteur doit mesurer  $234\ \mu\text{m}$  en moins ( $3 \times 78$ ) par rapport à l'étape 6 (P180, grains de  $78\ \mu\text{m}$ ). Si ce n'est pas le cas, relancer le polissage 60 secondes par 60 secondes jusqu'à avoir suffisamment poli en contrôlant la hauteur systématiquement.
9. Plonger l'échantillon dans le bécher contenant de l'huile de paraffine. Mettre le bécher 3 minutes dans le bain d'ultrasons.
10. Changer le papier de polissage. Utiliser le papier P800, positionner l'échantillon, ajouter quelques gouttes d'huile de paraffine et lancer un cycle de 5 minutes.
11. Mesurer la hauteur de l'échantillon. La hauteur doit mesurer  $105\ \mu\text{m}$  en moins ( $3 \times 35$ ) par rapport à l'étape 8 (P400, grains de  $35\ \mu\text{m}$ ). Si ce n'est pas le cas, relancer le polissage 60 secondes par 60 secondes jusqu'à avoir suffisamment poli en contrôlant la hauteur systématiquement.
12. Plonger l'échantillon dans le bécher contenant de l'huile de paraffine. Mettre le bécher 3 minutes dans le bain d'ultrasons.
13. Changer le papier de polissage. Utiliser le papier P1200, positionner l'échantillon, ajouter quelques gouttes d'huile de paraffine et lancer un cycle de 5 minutes.
14. Mesurer la hauteur de l'échantillon. La hauteur doit mesurer  $66\ \mu\text{m}$  en moins ( $3 \times 22$ ) par rapport à l'étape 11 (P800, grains de  $22\ \mu\text{m}$ ). Si ce n'est pas le cas, relancer le polissage 60 secondes par 60 secondes jusqu'à avoir suffisamment poli en contrôlant la hauteur systématiquement.
15. Plonger l'échantillon dans le bécher contenant de l'huile de paraffine. Mettre le bécher 3 minutes dans le bain d'ultrasons.
16. Changer le papier de polissage. Utiliser le feutre pour la suspension diamantée, positionner l'échantillon, ajouter quelques gouttes de suspension diamantée à base d'huile ( $1$  ou  $3\ \mu\text{m}$ ) et lancer un cycle de 15 minutes. Penser à ajouter quelques gouttes de solution régulièrement pendant le polissage.
17. Mesurer la hauteur de l'échantillon. La hauteur doit mesurer  $45\ \mu\text{m}$  en moins ( $3 \times 15$ ) par rapport à l'étape 13 (P1200, grains de  $15\ \mu\text{m}$ ). Si ce n'est pas le cas, relancer le polissage 60 secondes par 60 secondes jusqu'à avoir suffisamment poli en contrôlant la hauteur systématiquement.
18. Plonger l'échantillon dans le petit bécher contenant de l'huile de paraffine. Mettre le bécher 3 minutes dans le bain d'ultrasons.
19. Essuyer l'échantillon et le nettoyer avec un coton-tige imbibé de limonène.



## Annexe F

# Fiche technique de l'argon utilisé pour les traitements thermiques et l'atmosphère de BâGCARA

### Applications

Gaz vecteur  
Gaz d'instrumentation  
Purge et gaz de zéro


### Données physiques

Masse molaire	40 g/mol
Masse volumique (TPS)	1,67 kg/m <sup>3</sup>
Densité relative, gaz	1,38 (air=1)
Densité relative, liquide	Non applicable (eau=1)
N° CAS Ar	7440-37-1

### Informations de transport

Désignation officielle	Argon Comprimé
N° ONU	1006
ADR/RID	Classe 2
	Code de classification 1 A
	

### Propriétés

Risque majeur	Peut causer l'asphyxie
Domaines d'inflammabilité dans l'air	Non inflammable
Compatibilité avec les matériaux	Non corrosif
Caractéristiques	Incolore, inodore
Identification des dangers	

### Fiches de Données de Sécurité

Gaz comprimé : N° 003AL002GIS  
Accès : <http://securite.airliquide.fr>

### Équipement bouteilles

Raccord du robinet :  
AFNOR C - IS 21,7 x 1,814 – à droite mâle  
Couleur de l'ogive : Vert foncé



### Spécifications du produit

Pureté globale (% Vol. abs)	Impuretés (ppm v/v)	Mode d'approvisionnement	Taille de l'emballage	Pression (bar) à 15°C	Capacité	Garantie (mois)	Référence produit
>99,9999	H <sub>2</sub> O < 0,5 ppm mole O <sub>2</sub> < 0,1 ppm mole CnHm < 0,1 ppm mole CO < 0,1 ppm mole CO <sub>2</sub> < 0,1 ppm mole H <sub>2</sub> < 0,1 ppm mole	Bouteille	S11 Smartop	200	2,3 m <sup>3</sup>	60	P0022S11S2A001
		Bouteille	M20 Smartop	200	4,2 m <sup>3</sup>	60	P0022M20S2A001
		Bouteille	L50 Smartop	200	10,5 m <sup>3</sup>	60	P0022L50S2A001
		Cadre	V09	200	95 m <sup>3</sup>	60	P0022V09R2A001

## Annexe G

# Présentation du four métallique intégré à BàGCARA

Un four métallique en tungstène (anciennement dénommé "Promece") fabriqué en 1999 par la société SPG et initialement utilisé pour réaliser des essais mécaniques, a été remis en service et modifié pour être intégré à la seconde boîte à gants dite "BàG four". Il permet de réaliser les cycles de carbothermie et de frittage des échantillons.

L'enceinte du four est semi-circulaire avec une porte à charnières pivotante fermée par 7 vis. Le creuset, également en tungstène, contenant les échantillons est déposé sur la sole. Une fois la porte fermée, quatre résistances en tungstène entourent ce creuset ainsi que des écrans thermiques semi-circulaires. L'intérieur du four est présenté en Figure G.1

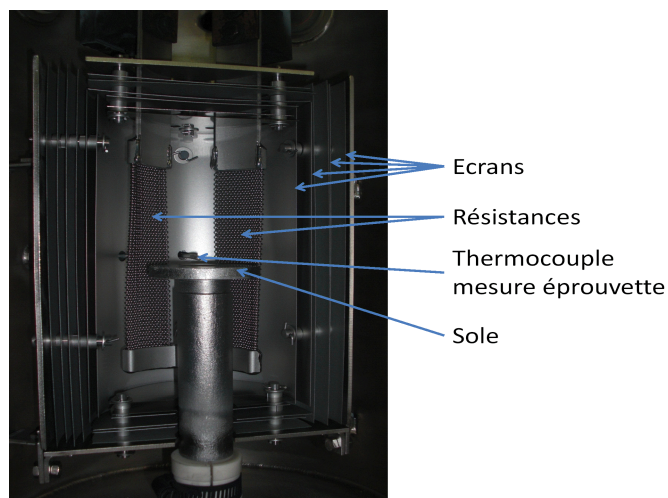
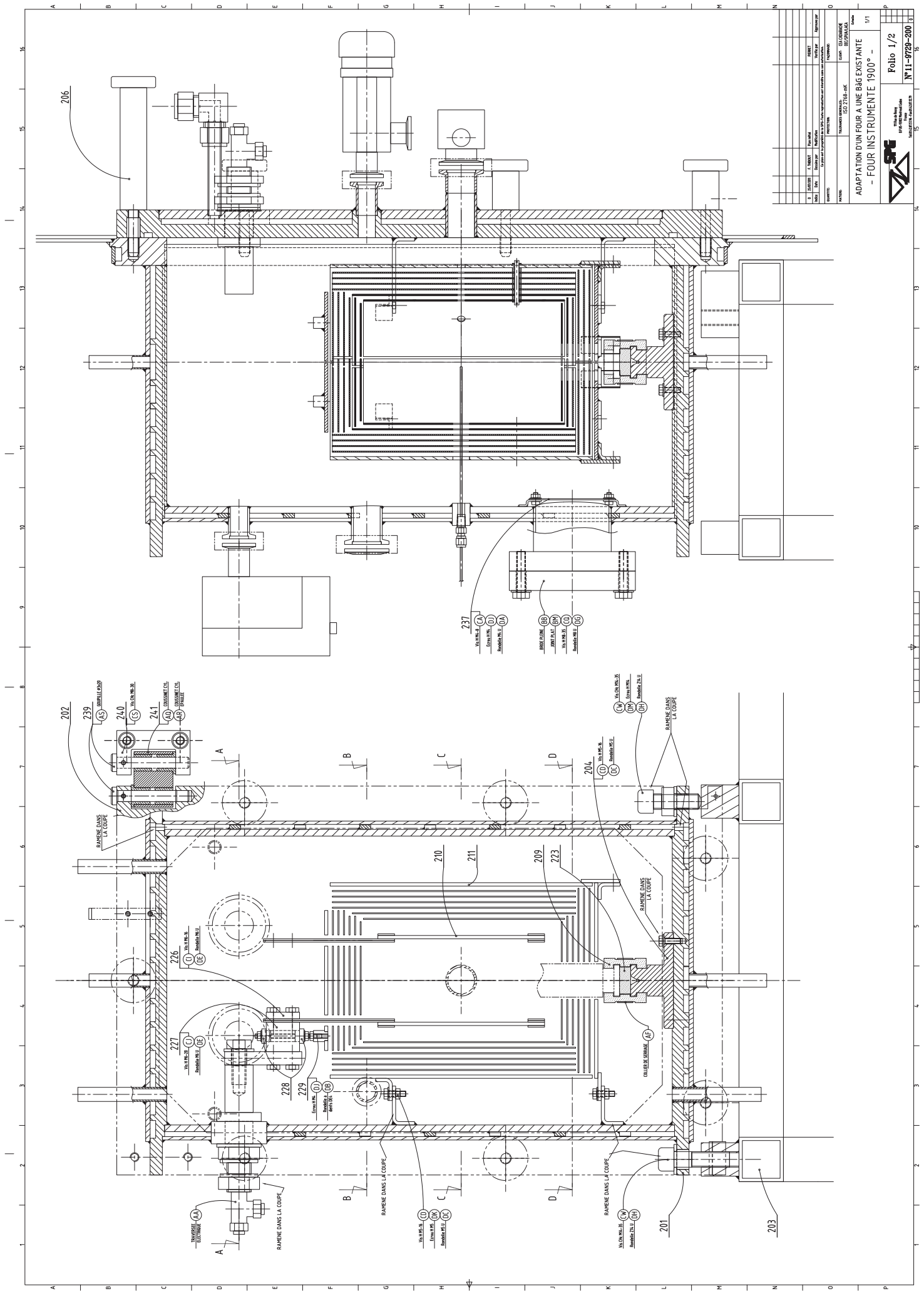


Figure G.1 – Intérieur du four utilisé pour les traitements thermique de carbothermie et de frittage.

Le dispositif est équipé de deux thermocouples (XX type TC) présentés dans la coupe C-C. Le premier appelé "thermocouple mesure sur éprouvette" permet de donner la température vue par l'échantillon au niveau de la sole. Le second thermocouple, "thermocouple régulation chauffe" permet d'ajuster le température de chauffage programmée. La différence de localisation entre les deux thermocouples explique

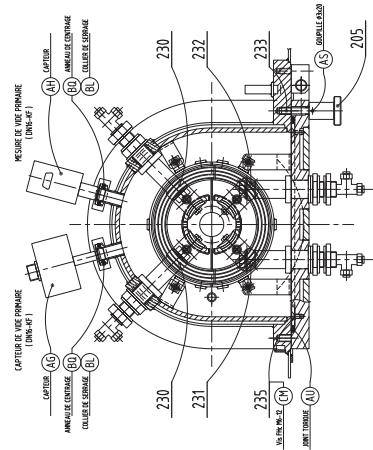
pourquoi une différence d'une centaine de degré est constatée lors des cycles thermiques entre la température échantillon et la température programmée.

Les plans d'adaptation du four, pages suivantes, présentent les différentes parties qui composent le four.

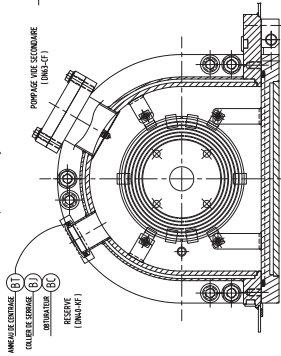




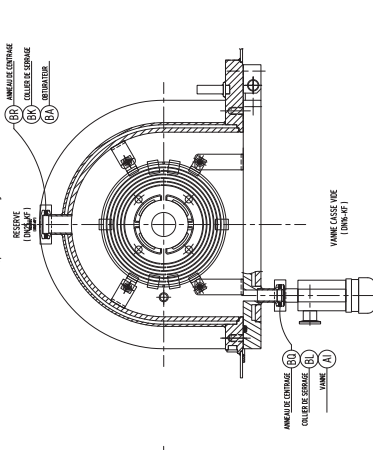
Coupe A-A  
(positions des sautages)



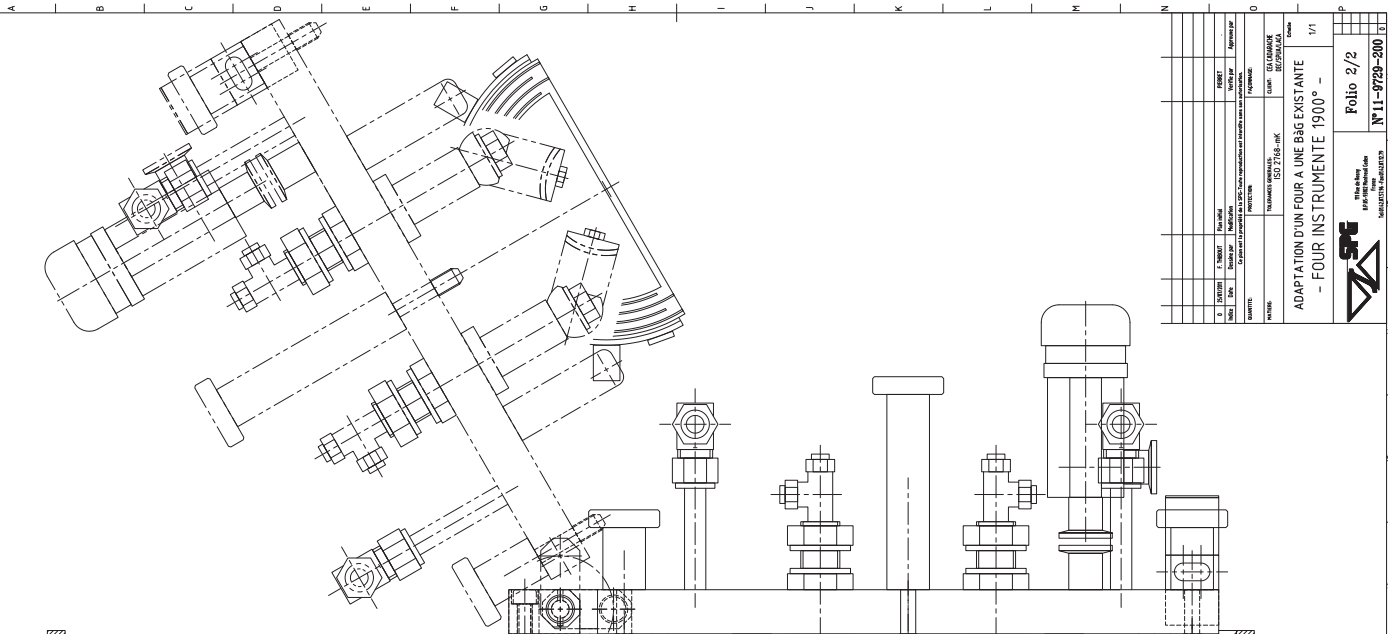
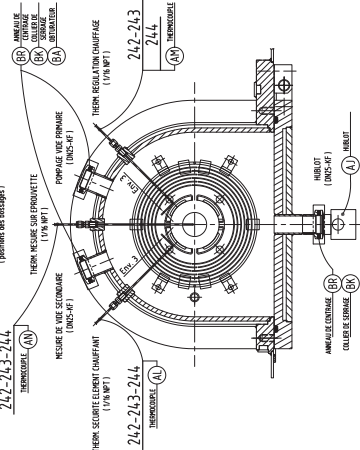
Coupe D-D  
(positions des sautages)



Coupe B-B  
(positions des sautages)



Coupe C-C  
(positions des sautages)



## Annexe H

# Analyse chimique de l'oxygène par fusion réductrice

Les quantités d'oxygène d'un échantillon peuvent être déterminées par la méthode de fusion sous gaz inerte (He) [Majumdar et al., 2006].

La quantité moyenne d'oxygène de plusieurs échantillons a été déterminée avec cette méthode, avec l'analyseur oxygène/azote de marque Leco® , modèle TC600, disponible au LEFCA [Houette et al., 2009]), présenté en Figure H.1.

Pour cela, une fusion réductrice est réalisée dans le four à effet Joule de l'appareil sous flux d'hélium purifié et permet d'extraire les oxydes sous forme moléculaire (CO et CO<sub>2</sub>). Un creuset en graphite est chauffé à 1200 °C entre deux électrodes. La fusion est réalisée par application d'un courant (1200 A) entre les deux électrodes qui permet d'atteindre 3000 °C.

La teneur en oxygène est déterminée en continu à partir des spectres d'absorption infrarouge des molécules CO et CO<sub>2</sub>. Le gaz relâché lors du chauffage de l'échantillon passe dans le premier module contenant les cellules de mesure infrarouge puis les détecteurs de CO et CO<sub>2</sub>. La totalité du gaz traverse ensuite un oxyde de cuivre de terres rares qui permet de convertir le CO en CO<sub>2</sub> et l'hydrogène en H<sub>2</sub>O. Le gaz est à nouveau mesuré pour déterminer la concentration totale en oxygène.

Il est *a priori* également possible de déterminer les quantités d'azote (formation de nitrures) en utilisant un détecteur à conductivité thermique. Lorsque le gaz passe à travers l'oxyde de cuivre de terres rares, des oxydes d'azote se forment. Le CO<sub>2</sub> et l'eau produit lors de la combustion sont éliminés par un piège en hydroxyde composé de sodium (qui absorbe le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>O) et de perchlorate de magnésium (qui absorbe l'humidité). Le gaz purifié contenant de l'azote sous forme moléculaire passe à travers la cellule de conductivité et permet d'obtenir les teneurs en azote. Cependant, la dispersion des teneurs obtenues sur un même échantillon laisse à penser qu'elles ne sont pas fiables. De plus, l'appareil n'a pas été qualifié pour les mesure de teneurs en azote en boîte à gants en mesurant des échantillons étalons.

L'ensemble des teneurs sont données en ppm massiques. Le constructeur donne une gamme de détection de 0,3 wt.% à 60 wt.% pour l'oxygène. Pour des quantités d'oxygène faibles (< 100 ppm), la précision sur les valeurs est de 1 ppm. La quantité de matière mise en œuvre dépend de la quantité estimée en impuretés. La masse prélevée sera d'autant plus faible que la teneur en oxygène est forte. Pour des teneurs en oxygène faibles, une quantité de 0,5 g sera nécessaire pour l'analyse. Pour une teneur proche de 500

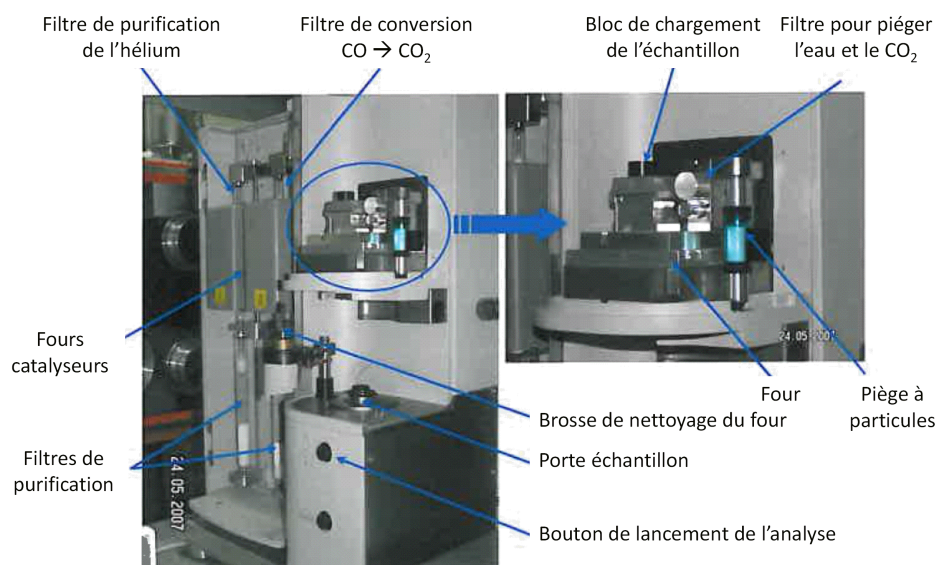


Figure H.1 – TC600 disponible au LEFCA décrivant les différents éléments le composant.

ppm, il faudra analyser une masse d'échantillon comprise entre 0,2 et 0,8 g et pour les fortes teneurs en oxygène (4000 ppm), une quantité de 0,1 g sera suffisante. Pour assurer une bonne stabilité de la fusion, la prise d'essai n'excèdera jamais 1 g. Ces quantités ont été déterminées lors de la qualification de l'appareil dans le but d'obtenir une bonne répétabilité des mesures et s'assurer d'une bonne fusion de l'échantillon. La qualification de l'analyseur a permis de fournir les performances de l'appareil [Houette et al., 2009]. Elles sont présentées dans le tableau H.1.

Précision	$\pm 5\%$ pour les teneurs $> 300$ ppm
Incertitude de mesure	$\pm 15$ ppm
Répétabilité	$\pm 3\%$
Reproductibilité	$\pm 2\%$
Limite de détection	4 ppm
Limite de quantification	30 ppm

Tableau H.1 – Performances de l'analyseur oxygène/azote de marque Leco, modèle TC600 pour les mesures en oxygène.

Des analyses ont été réalisées sur des échantillons fabriqués suivant le procédé de référence et dans BâGCARA. Les échantillons ont été réduits en poudre (pour favoriser l'homogénéité de la réaction de fusion) ou concassés très grossièrement pour éviter une oxydation trop importante des échantillons avant analyse. Il ont ensuite été placés dans une capsule en étain puis un panier en nickel qui tombe dans le creuset.

Pour transporter les échantillons vers le lieu d'analyse au CEA/DEC/LEFCA, les échantillons ont été emballés en boîte à gants inertée sous azote ou sous argon avant analyse. La boîte à gants dans laquelle sont réalisées les analyses est inertée en azote.

Des échantillons frittés ont été analysés mais également des échantillons juste après carbothermie pour voir l'influence du frittage sur les teneurs en oxygène. Les résultats sont présentés dans les tableaux H.2 et H.3.

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Teneur O <sub>2</sub> (ppm massiques)	Teneur O <sub>2</sub> (%at.)
C-UC-4/5	200,2	3133	2,2200
	211,1	3085	2,1783
	141,6	2971	2,1012
	Moyenne	3073	2,1735
F-UC-4/5	223,3	662	0,4906
	217,3	352	0,2628
	94,4	388	0,2892
	Moyenne	488	0,3625

Tableau H.2 – Résultats d'analyse des teneurs en oxygène des échantillons C-UC-4/5 et F-UC-4/5 issus du procédé de fabrication de référence.

La teneur en oxygène se trouve réduite après frittage par rapport à l'étape de carbothermie. Les teneurs finales en oxygène sont assez faibles (valeur moyenne de 0,3635 at.%). Les échantillons contiennent également de l'azote mais les valeurs obtenues ne sont pas fiables du fait de leur large étendue. Cela est *a priori* dû au fait que l'appareil n'a pas été calibré pour l'azote. L'analyse d'un échantillon du mélange montre naturellement des teneurs en oxygène bien supérieures par rapport aux échantillons après carbothermie ou frittage.

Echantillon	Prise d'essai (mg)	Teneur O <sub>2</sub> (ppm massiques)	Teneur O <sub>2</sub> (%at.)
	233,7	91797	44,13
	198,7	93802	44,72
	215,6	93137	44,52
Mélange	204,1	92731	44,40
	212,0	91962	44,18
	208,8	93704	44,69
	189,9	92535	44,34
	Moyenne	92732	44,42
	935,3	3499	2,67
C-UC-8	926,8	3489	2,66
	940,2	3532	2,70
	967,5	3528	2,69
	Moyenne	3512	2,68
	996,2	2161	1,66
Frittage I	791,3	2158	1,66
	896,9	2143	1,65
	Moyenne	2154	1,66
	1056,2	2610	2,00
Frittage II	1006,5	2600	1,99
	1028,2	2626	2,01
	Moyenne	2612	2,04
	148,3	6348	4,75
	148,5	6258	4,69
Frittage III	185,7	6338	4,74
	200,3	6267	4,69
	208,0	6259	4,69
	Moyenne	6294	4,71
	964,3	3738	2,84
Frittage IV	621,3	3789	2,89
	749,1	3730	2,84
	Moyenne	3752	2,86

Tableau H.3 – Résultats d'analyse des teneurs en oxygène des échantillons C-UC-4/5 et F-UC-4/5 fabriqués dans BàGCARA.

## Annexe I

# Détermination de la densité des échantillons

### I.1 Densité géométrique

Les mesures de densité géométriques ont été mises en place dans une boîte à gants inertée en azote et sous air pour les échantillons issu du procédé de fabrication de référence et en argon pour les échantillons fabriqués dans BÀGCARA au CEA/DEC/LCU. La densité géométrique est déterminée à partir de la masse de l'échantillon rapportée à son volume comprenant de la porosité fermée. Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont considérés comme des cylindres parfait dont la hauteur (h), le diamètre (d) et la masse (m) sont mesurés.

La densité, notée  $\rho_{geoapp}$  en  $\text{g.cm}^{-3}$ , est calculée avec la formule I.1, avec m la masse en grammes et V le volume du cylindre en  $\text{cm}^3$ .

$$\rho_{geoapp} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\Pi(\frac{d}{2})^2 h} \quad (I.1)$$

La masse, les échantillons sont pesés avec une balance de laboratoire de marque Sartorius, modèle AX423. La hauteur et leur diamètre ont été déterminés avec un banc laser sous air (ayant une précision estimée à  $4 \mu\text{m}$ ) pour les échantillons obtenus avec le procédé de fabrication de référence. L'encombrement trop important de cet appareil n'a pas permis de le déplacer dans l'enceinte de boîtes à gants (Cf. section 2.3). Un comparateur à lecture digitale a donc été utilisé pour les mesures sous argon. La précision est moindre (centième de millimètre) mais l'encombrement plus raisonnable.

Les valeurs de densité apparente déterminées sont sujettes à plusieurs sources d'erreur. La forme des échantillons est considérée comme celle d'un cylindre parfait. Or, après les traitements thermique une déformation des échantillons (gonflement, mise en tonneau) à déjà été observée. La forme considérée pour déterminée la masse volumique ne correspond plus à l'échantillon réel.

D'autre part, les appareils de mesure donnent des valeurs avec une certaine incertitude. Les masses sont données avec une précision de  $1 \pm \text{mg}$ , soit une incertitude de  $\pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$  sur la densité. Les mesures dimensionnelles déterminées avec le comparateur sont précises au centième de millimètre près. Le cumul de ces sources d'incertitudes donne globalement une erreur de  $\pm 0,3 \text{ g.cm}^{-3}$  sur la densité géométrique

des pastilles mesurées sous argon.

## I.2 Densité par imbibition

Les mesures de densité par imbibition ont seulement été mises en place pour les échantillons fabriqués dans BàGCARA sous atmosphère inertée en argon. Deux dispositifs sont nécessaires aux mesures : un montage pour l'imbibition et un montage pour la mesure de la poussée d'Archimède (Cf. figure I.1).

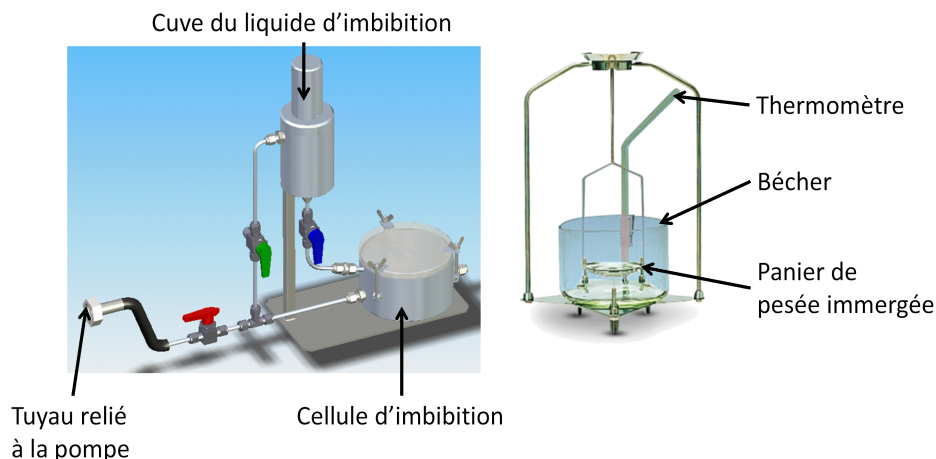


Figure I.1 – Ensemble des dispositifs nécessaires pour les mesures de densité par imbibition

Le dispositif d'imbibition utilisé a été réalisé à partir d'un montage déjà utilisé au CEA/DEC/LEFCA pour des mesures de densité avec du bromo-benzène. Le choix s'est porté sur ce liquide pour éviter une oxydation des échantillons d'oxydes ou de carbures lors des mesures (par rapport à l'éthanol ou l'eau). Les contraintes dimensionnelles de l'enceinte de boîtes à gants ont nécessité de réduire la taille du dispositif pour passer dans un tunnel de 220 mm de diamètre. La pompe à vide est une pompe à membrane de marque KNF, modèle N816.3KN(.45).18 donnée pour fournir une pression minimale de 15 mBar. Un manomètre numérique (de marque Kobold, modèle MAN-SD1S (-1, 0 bar)) donne une indication de la pression dans la chambre à vide. Suivant le liquide utilisé, il y a lieu de maintenir la pression au-dessus de la pression d'ébullition à la température de la mesure. Ce manomètre indique la pression par rapport à la pression atmosphérique. Ainsi s'il indique -970 mBar cela signifie 30 mBar de pression dans la cavité. Le kit de mesure vendu par la marque de balance Sartorius permet la réalisation de la pesée de la masse sèche, la masse immergée et la masse humide avec le même montage. Il peut s'adapter sur diverses balances. Cependant du fait de son encombrement, le dispositif de pesée de la masse immergée a été mis en place en boîte à gants sans paravent. Cela implique une imprécision sur les mesures de masse immergée et donc sur la détermination des densités.

Avant d'utiliser le dispositif en boîte à gants, des tests ont été réalisés hors boîte à gants sur des pastilles d'alumine denses avec une porosité ouverte quasi nulle ( $<3\%$ ), rectifiées et de caractéristiques constantes. Cela a permis d'avoir une évaluation de la précision de la détermination des densités sur les produits frittés (de faible porosité). Dans la configuration actuelle, utilisant une balance de précision au dixième de milligramme près pour la détermination des masses sèches et humides, mais une précision

dégradée pour la masse immergée, la précision sur la densité apparente de ces échantillons d'alumine est donnée à  $\pm 0,06 \text{ g.cm}^3$ .

Cette méthode de mesure de la densité est basée sur la détermination du volume de la pastille par poussée d'Archimède dans un liquide. Le taux de porosité ouverte est déterminé par la différence entre la masse initiale de l'échantillon et celle après saturation de la porosité par un liquide (imbibition).

Les échantillons possèdent une porosité totale qui correspond au volume de vide dans le matériau. La porosité totale se compose d'une porosité ouverte accessible de l'extérieur, et d'une porosité fermée. Le rapport de la masse volumique apparente sur la masse volumique théorique correspond à la masse volumique de l'échantillon, qui permet de déterminer la porosité totale de l'échantillon.

La densité du liquide choisi est redéterminée, lors de chaque campagne de mesure, à partir d'un volume étalon qui sera mesuré dans des conditions identiques aux mesures des échantillons. En effet, celle-ci peut varier en fonction de la température et de la pureté chimique du liquide. Le volume étalon utilisé dans cette étude est une sphère rectifiée, polie miroir, de carbure de tungstène (WC), dont le volume est calculé à partir de son diamètre. Son volume peut être aussi déterminé par pycnométrie hélium.

Les notations utilisées sont regroupées dans le tableau I.1.

	Notation	Unité
Diamètre de la pastilles	d	mm
Hauteur de la pastille	h	mm
Masse sèche de l'échantillon	$m_s$	g
Masse immergée dans le liquide de l'échantillon	$m_i$	g
Masse de l'échantillon humide (après imbibition)	$m_h$	g
Masse volumique du liquide utilisé	$\rho_{liquide}$	$\text{g.cm}^{-3}$
Masse volumique immergée	$\rho_{im}$	$\text{g.cm}^{-3}$
Masse volumique apparente	$\rho_{app}$	$\text{g.cm}^{-3}$
Masse volumique théorique du matériau de référence	$\rho_{th}$	$\text{g.cm}^{-3}$
Masse volumique géométrique apparente, déterminée à partir des mesures dimensionnelles	$\rho_{geoapp}$	$\text{g.cm}^{-3}$
Porosité totale de l'échantillon avec $P_t = P_o + P_f$	$P_t$	%
Porosité ouverte de l'échantillon	$P_o$	%
Porosité fermée de l'échantillon	$P_f$	%

Tableau I.1 – Ensemble des notations utilisées pour la détermination des densités pas imbibition

L'ensemble de équations nécessaires pour déterminer la densité et la porosité des pastilles sont présentées en équations I.2 à I.8. A partir des mesures dimensionnelles, en considérant, les pastilles comme des orthocylindres parfaits, les masses volumiques s'expriment avec les équations I.2 et I.3.

$$V_{geoapp} = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot h \quad (I.2)$$

$$\rho_{app} = \frac{m_s}{V_{geoapp}} = \frac{4 \cdot m_s}{\pi \cdot d^2 \cdot h} \quad (I.3)$$

A partir de la méthode par imbibition, les masses volumiques immergée et apparente sont les suivantes



(Équations I.4 et I.5) :

$$\rho_{im} = \frac{m_s \cdot \rho_{liquide}}{m_s - m_i} \quad (I.4)$$

$$\rho_{app} = \frac{m_s \cdot \rho_{liquide}}{m_h - m_i} \quad (I.5)$$

Les différentes porosités s'expriment avec les équations I.6 à I.8. Concernant la porosité ouverte, plus un liquide est mouillant plus il pourra pénétrer dans les pores de petite taille. Le choix d'un liquide avec une tension de surface faible permettra de bien estimer une porosité ouverte de faible taille.

$$P_t = (1 - (\frac{\rho_{app}}{\rho_t h})).100 \quad (I.6)$$

$$P_o = (\frac{m_h - m_s}{m_h - m_i}).100 \quad (I.7)$$

$$P_f = P_t - P_o \quad (I.8)$$

Les liquides couramment mis en œuvre sont l'eau, l'alcool et le bromo-benzène. La norme NF ISO 9278 [NF ISO 9278 :2008, 2008] décrit une méthode utilisant de l'alcool. Cependant, la détermination de la densité par imbibition dans l'alcool n'est pas adaptée pour les carbures d'uranium, du fait de son caractère oxydant et de la présence d'eau dans l'alcool, même en très faible quantité. L'utilisation de l'alcool absolu n'est pas envisageable car il se charge progressivement en vapeur d'eau au cours du temps. Le bromo-benzène ( $C_6H_5Br$ ) présente deux inconvénients : sa manipulation est règlementée car il est inflammable et toxique, il est également très volatil. Son introduction et utilisation dans une enceinte de boîtes à gants fonctionnant avec une unité d'épuration en circuit fermé n'est donc pas recommandée. Un autre hydrocarbure : le limonène, de formule  $C_{10}H_{16}$  est, lui, faiblement toxique. Il est moins volatil que l'éthanol, sa température d'ébullition est plus haute, (voir annexes B et C) mais à des propriétés physiques proches. Il pourra être éliminé de la porosité par étuvage ou sous vide. Son caractère hydrophobe et sa faible volatilité pourraient être utilisés pour assurer une protection des échantillons vis à vis de l'oxydation après mesure de la densité par imbibition. En revanche, ce liquide, n'a jamais été utilisé pour la détermination de la densité. C'est pourquoi sa qualification a été réalisé auparavant sur des pastilles tests en alumine pour s'assurer de la bonne imbibition des échantillons avec un tel liquide. Les dispositifs de mesure sont sources d'incertitude dans cette méthode. Dans le domaine de 20 à 30 °C, la variation calculée sur le diamètre du volume étalon entraine une variation de la densité apparente d'un centième de  $g.cm^{-3}$  ce qui est négligeable par rapport aux autres incertitudes de la méthode. En effet, la balance, Sartorius, modèle AX423, utilisée pour les pesées est stable mais d'une précision moyenne : 1 mg. Les mesures dimensionnelles sont précises au centième de millimètre. Si l'échantillon est de volume important, l'augmentation du niveau du liquide, entraine une modification du volume immergé des tiges du support de mesure de masse immergée. Dans cette étude, cette source d'erreur est négligée car le volume des échantillons est faible par rapport au volume du bécher. De plus, l'air exerce une poussée de manière identique aux liquides. Pour des échantillons de volumes importants, il y a faut en tenir compte dans la détermination des masses sèches et humides. Cette erreur sera aussi négligée pour notre application du fait des faibles volumes mis en œuvre. Pour des échantillons de forte porosité comme les pastilles issues de carbo-réduction, il faudra rajouter une incertitude liée à l'essuyage des pastilles (effet opérateur) à la détermination des porosités. L'effet opérateur n'a pas été évalué pour l'instant. Une investigation complémentaire utilisant des pastilles

d'alumine de caractéristiques connues et de forte porosité (de l'ordre de 50 %) pourrait être envisagée, afin de tester le mode opératoire d'essuyage.



## Annexe J

# Vérification de la présence des signaux de décroissance alpha de l'uranium dans les spectres NRA

Sur l'ensemble des spectres obtenus par analyse par réactions nucléaires, un fond continu est détecté à haute énergie correspondant à la désintégration alpha de l'uranium. L'exemple sur un échantillon analysé dans une configuration télescope avec récupération des alpha sur la fenêtre d'entrée est présenté ici et son spectre est présenté en Figure J.1. Un zoom présentant la réaction  $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)$  ainsi que le fond continu à plus haute énergie est présenté en Figure J.2.

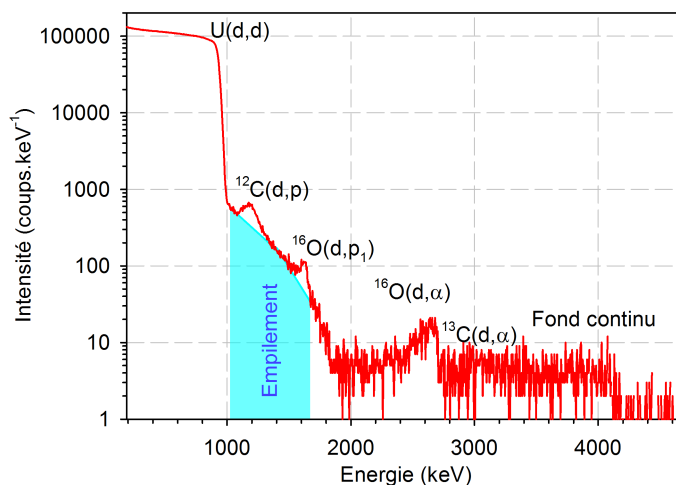


Figure J.1 – Spectre en énergie obtenu par analyse par réactions nucléaires pour un échantillon de carbure d'uranium.

Les échantillons sont composés d'uranium appauvri à 0,25 % en  $^{235}\text{U}$ . La teneur en  $^{234}\text{U}$  est de 0,005494 % et la teneur en  $^{238}\text{U}$  est déduite par soustraction des teneurs des autres isotopes. L'énergie de décroissance  $\alpha$  de  $^{238}\text{U}$  est de 4,270 MeV, celle de  $^{235}\text{U}$  est de 4,679 MeV et celle de  $^{234}\text{U}$  est de 4,856 MeV. En considérant le passage à travers le premier détecteur de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la valeur obtenue

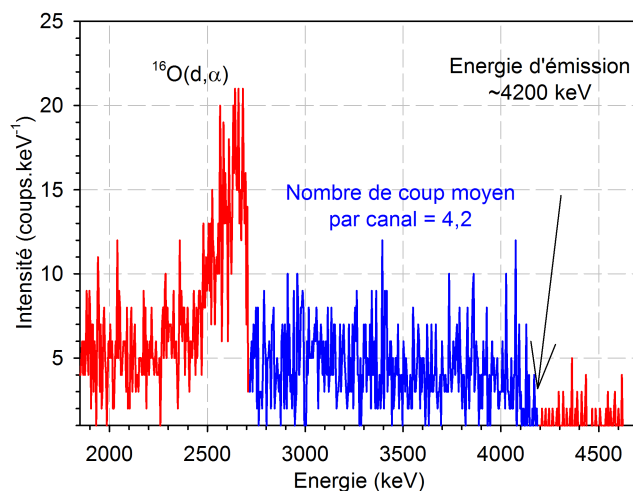


Figure J.2 – Zoom sur le spectre en énergie présentant la réaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$  et le fond continu à plus haute énergie.

correspond bien à l'énergie du front du fond continu à haute énergie montré en figure J.2, d'environ 4200 keV.

En considérant, un échantillon de masse égale à 0,84 g, de diamètre 0,8648 cm et de densité 12,38, sa hauteur sera donc de 0,1155 cm. Les tables SRIM permettent de connaître le parcours projeté des particules alpha. Des alpha de 4,270 MeV ont un parcours projeté de 9,29  $\mu\text{m}$ , ceux de 4,679 MeV un parcours projeté de 10,52  $\mu\text{m}$  et ceux de 4,856 MeV un parcours projeté de 11,08  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de pénétration des alpha est le rapport du parcours projeté et de la hauteur totale de l'échantillon. Dans le cas du  $^{238}\text{U}$ , l'épaisseur pénétrée par les particules alpha est de 8,042  $\mu\text{m}$ , pour  $^{235}\text{U}$  l'épaisseur est de 9,11  $\mu\text{m}$  et pour  $^{234}\text{U}$  l'épaisseur est de 9,592  $\mu\text{m}$ . La période de chacun des isotopes est de  $4,4688 \cdot 10^9$  Ga ans, 703 800 000 ans et 245 500 ans  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$ . L'activité de cet échantillon est calculé avec la formule J.1 suivante :

$$a = \frac{\text{fraction massique isotope} * N_a}{2 * M_{\text{isotope}} * \lambda} \quad (\text{J.1})$$

L'activité totale de l'échantillon est la somme des activité obtenue pour chacun des isotopes. Pour comparer à l'intégrale obtenue avec le spectre expérimental, celle activité est rapporter au temps de comptage (4889 secondes) sur cet échantillon ainsi qu'à l'angle solide de détection (93,75 msr). Dans l'exemple pris ici, le nombre de coup par canal obtenu est de 3,2. L'intégrale sur le fond continu rapportée au nombre de canaux sur le spectre expérimental donne 4,2 coups/canal (Cf. figure J.2).

Ces vérifications permettent de confirmer l'origine de la présence de ce fond continu. Cette contribution doit donc être soustraite des spectres expérimentaux avant la détermination de la charge, du C/U et du profils d'oxygène.

## Annexe K

# Présentation du dispositif de mesures TDS

### K.1 four d'extraction

Le four d'extraction utilisé et la zone de stockage des échantillons avant analyse sont présentés en Figure 4.37 du chapitre 4. Une fois le four isolé du reste de la machine, l'échantillon est placé dans la zone de stockage et l'enceinte est fermée et tirée sous vide secondaire. La stockage de l'échantillon hors de la zone de chauffage du four permet de garantir la température à laquelle les gaz seront relâchés. Un premier chauffage du four est réalisé à 1500 °C pendant 1 heure dans le but d'éliminer les éventuelles pollutions liées au positionnement de l'échantillon. La température est ensuite programmée et une fois stabilisée, l'échantillon est poussé à l'aide d'un aimant au fond du creuset. Dans le cadre de cette étude, des creusets en tungstène ont été fabriqués pour éviter la formation d'eutectique avec le molybdène [Peniel et al., 2013]. un hublot permet de vérifier que l'échantillon est effectivement bien positionné au fond du creuset. La régulation en température est réalisée avec un thermocouple externe. Ce dernier ne peut donc pas donner la température de l'échantillon. Une calibration avec un thermocouple est donc réalisée au préalable afin de connaître la température de l'échantillon. Un thermocouple au contact de l'échantillon permet alors de déterminer la différence de température indiquée entre les deux thermocouples (de l'ordre de 200 °C). Dans le cadre de cette étude, un seul type de cycle thermique a été réalisé : la désorption thermique isotherme. Dans ce cas, la température de chauffage de l'échantillon est maintenue entre 1 et 8 heures. Un prélèvement des gaz relâchés est effectué toutes les 15 minutes. Les gaz relâchés lors du chauffage sont ensuite analysés par spectromètre de masse.

### K.2 Système de purification

Lorsque les gaz ont été relâchés, ils peuvent être détendus jusqu'au spectromètre de masse en passant par le système d'introduction. Ce dernier, constitué par un ensemble de volumes permet de purifier les gaz et de les séparer. La purification est réalisée avec 4 pièges physico-chimiques :

- deux éponges de titane,
- un mélange de titane et de palladium en poudre. Leur température de fonctionnement se situe entre 350 °C et 700 °C.
- un alliage zirconium-aluminium avec une température de fonctionnement de 450 °C.

Ces métaux ont la propriété d'adsorber les gaz chimiquement actifs, tels que l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. La séparation des différents gaz rares peut être faite grâce à quatre charbons actifs. En effet, une condensation sélective des gaz rares argon, krypton et xénon peut être réalisée en portant les charbons actifs aux températures de  $-196^{\circ}\text{C}$ ,  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-80^{\circ}\text{C}$  respectivement. L'hélium et le néon restent alors en phase gazeuse et peuvent être analysés ensemble ou indépendamment après un fractionnement.

### K.3 Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est de type Micromass 12 (V.G.). La mesure des nombres d'atomes se fait grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes Cu-Be de chez Philips (XP1600). La première dynode émet des électrons sous l'impact des ions, puis une série de 15 dynodes permet leur amplification. D'autre part, il possède l'avantage d'être entièrement étuvable à  $450^{\circ}\text{C}$ . Lors d'une analyse, le spectromètre de masse est utilisé en mode statique (sans pompage). Le bruit de fond dû au dégazage des parois est alors réduit par l'utilisation d'une pompe chimique. En fin d'analyse, une pompe ionique permet l'élimination du gaz. L'ensemble du spectromètre de masse peut subir un étuvage à  $250^{\circ}\text{C}$ . Cela est nécessaire pour réduire de façon significative le gaz résiduel contenu dans les parois lorsqu'une remise à l'air est effectuée, par exemple après le changement du filament de la source.

### K.4 Systèmes de pompage

Une atmosphère sous ultravide est nécessaire avec de pouvoir mesurer des quantités d'atomes très faible de comprises entre  $10^7$  et  $10^{12}$  atomes. Pour cela, deux pompes ioniques (débit de  $25 \text{ L.s}^{-1}$ ) permettent de maintenir un vide inférieur à  $10^{-9}$  mbar dans les systèmes d'introduction et d'extraction. Le spectromètre de masse est maintenu sous ultravide ( $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  mbar) par une troisième pompe ionique plus puissante (débit de  $50 \text{ L.s}^{-1}$ ). Après une remise à l'air du dispositif d'analyse (chargement des échantillons par exemple), un vide primaire est d'abord établi ( $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  mbar) par une pompe primaire, puis un vide secondaire par une pompe turbomoléculaire, permettant d'atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  -  $10^{-8}$  mbar en quelques heures.

### K.5 Système d'acquisition

L'acquisition des mesures sont faites avec un ordinateur (Macintosh). Un programme réalise le pilotage du régulateur de champ et du pico-ampèremètre. Conçu au CNRS/IN2P3/CENBG, ce programme d'acquisition permet de choisir : l'isotope à étudier par le choix de l'induction de l'électro-aimant et le temps d'acquisition (fonction du nombre de mesures). La mesure du nombre d'atomes pour des masses données se fait à partir de cycles de mesures. Le programme effectue une première recherche grossière de la position du maximum de chaque pic correspondant à la masse à étudier. Une recherche plus fine permet de positionner le régulateur de champ à l'induction correspondante. Il fait ensuite le choix de la gamme de mesures du pico-ampèremètre, et effectue un certain nombre de mesures dont il fait la moyenne. D'autre

part, le signal est corrigé des bruits de fond mesuré de chaque côté des pics est mesuré. Lors de l'analyse d'un gaz, des phénomènes de piégeage et de dégazage des parois du spectromètre de masse se produisent, faisant varier au cours du temps le courant mesuré par le pico-ampèremètre. Il est par conséquent nécessaire de mesurer les quantités d'atomes pour chaque masse à des instants identiques. Pour cela, plusieurs cycles de mesures sont effectués et une extrapolation au temps zéro de l'intensité mesurée pour chaque masse du cycle de mesures est réalisée.

## K.6 Détermination des volumes du système d'analyse

Lors de la détente des gaz relâchés pendant le traitement en température, la mesure des différents volumes composant le système d'analyse est réalisée par dilution isotopique. Pour cela, dans le cas où les quantités de gaz sont suffisantes, l'hélium restant est détendu dans les volumes qui ont été choisis de mesurer. Ceux-ci comprennent un volume de référence dont la valeur est parfaitement connue. Les volumes sont alors isolés par la fermeture d'un jeu de différentes vannes. Une fraction de pipette est alors détendue dans chacun des volumes choisis et l'analyse de chaque mélange est réalisée. L'exploitation de ces mesures donne une très bonne valeur des volumes mis en jeu.

## K.7 Détermination des incertitudes sur les mesures

Les erreurs statistiques intervenant lors d'une mesure proviennent :

- des mesures des rapports isotopiques dans l'échantillon, dans la pipette et dans la dilution ;
- de la fraction de gaz diluée, qui est reliée à l'erreur sur la mesure des volumes du système d'introduction ;
- du nombre d'atomes dans le ballon de calibration.

La plus grosse incertitude provient de la détermination du nombre d'atomes dans le ballon de calibration. Ce ballon est utilisé et contrôlé régulièrement au laboratoire et la détermination de sa concentration en  $^3\text{He}$  et de l'ordre de 2%. Les erreurs sur la détermination des rapports isotopiques et des volumes donnent finalement une erreur de l'ordre de 2,5% pour les analyses effectuées par dilutions isotopiques. Pour les analyses effectuées sans dilutions isotopiques, les variations de sensibilité de l'appareillage donnent une incertitude sur les mesures de 5%. Cette différence est due au fait que la sensibilité évolue au cours d'une journée à cause de paramètres extérieurs (comme la température par exemple) mais aussi à cause de paramètres liés au système (stabilité des hautes températures, nombre d'atomes,... etc).





# Table des figures

1.1	Nouveau diagramme de phase du système U-C calculé comparé aux données expérimentales [Dupin et al., 2009]. . . . .	18
1.2	Diagramme de phase ternaire du système U-C-O à 1700°C proposé par Henry <i>et al</i> [Henry et al., 1967]. . . . .	19
1.3	Structure qualitative du diagramme de phase ternaire U-C-N à $T < T_{solidus}$ , soit 2830 °C à partir de Holleck et Kleykamp [Holleck and Kleykamp, 1987]. . . . .	20
1.4	Structure de type NaCl représentative de la cristallisation du monocarbure d'uranium. Les sphères noires représentent les atomes d'uranium et les sphères rouges les atomes de carbone. . . . .	20
1.5	Paramètre de maille du monocarbure d'uranium en fonction du rapport C/U [Carvajal Nuñez et al., 2013], [Williams et al., 1960], [Storms, 1968]. . . . .	21
1.6	Dépendance du paramètre de maille dans le système U-C-O en fonction de la fraction d'oxygène substituée au carbone dans UC [Potter, 1971]. Dans l'étude de Henry <i>et al.</i> pour des valeurs de $x < 0,3$ de l' $U_{métal}$ est présent, pour des valeurs de $x > 0,3$ un mélange d'oxyde et carbures sont présents. . . . .	22
1.7	Structure cristalline du dicarbure d'uranium sous sa forme quadratique. . . . .	23
1.8	Formation de la phase $\alpha$ -UC <sub>2</sub> quadratique à partir de la maille d'UC [Matzke, 1986]. . . . .	23
1.9	Le diagramme de phase U-C métastable proposé par Laugier et Blum [Laugier and Blum, 1971]. . . . .	24
1.10	Le diagramme de phase U-C obtenu à partir de données expérimentales et des calculs thermodynamiques [Manara et al., 2012]. . . . .	25
1.11	Structure cristalline du dicarbure d'uranium sous sa forme cubique. . . . .	25
1.12	Pourcentage de la densité théorique atteint en fonction du temps de broyage à sec dans un broyeur à boulets pour des carbures mixtes (U,Pu)C après frittage [Matzke, 1986]. . . . .	30
1.13	Représentation schématique d'un compact granulaire lors des différents stades de frittage successifs. . . . .	33
1.14	Effet de la température de frittage sur la densité de pastilles d'(U,Pu)C provenant d'une poudre broyée pendant 47 h et fritté sous hélium pendant 3 h [Suzuki et al., 1981]. . . . .	33
1.15	Effet du temps de frittage sur la densité de pastilles d'(U,Pu)C [Suzuki et al., 1981]. . . . .	34
2.1	Procédé d'élaboration de référence : synthèse par carboréduction et densification par frittage. Les croix rouges symbolisent une rupture de la chaîne de confinement (passages sous air). . . . .	40
2.2	Dispositif de boîtes à gants : BaGcara. L'abréviation BâG correspond au terme boîte à gants. . . . .	41

2.3	La mini-polisseuse et la micro-scie utilisées dans l'enceinte BÀGCARA pour la préparation des échantillons. . . . .	42
2.4	Procédé d'élaboration final tel que réalisé dans l'enceinte BÀGCARA. Quatre atmosphères de frittage peuvent être mises en œuvre : argon, argon hydrogéné à 5%, vide primaire et mélange de gaz $H_2/CH_4$ . . . . .	43
2.5	Micrographie obtenue par microscopie à balayage électronique sur une poudre d' $UO_2$ de type TU2. . . . .	43
2.6	Granulométrie de la poudre d' $UO_2$ déterminée dans l'eau après dispersion par ultrasons (dossier Areva). . . . .	44
2.7	Micrographie de la poudre de carbone matricable obtenue par microscopie électronique à balayage. . . . .	44
2.8	Granulométrie de la poudre de graphite dans l'eau avec et sans ultrasons (US). . . . .	45
2.9	Broyeur à couteaux de la marque IKA, modèle M20 utilisé sur le mélange de poudre. . . . .	46
2.10	Micrographies MEB pour deux échantillons de poudres compactées a) avant et b) après passage dans le broyeur à couteaux. Les zones noires correspondent au carbone et les zones claires à l' $UO_2$ . . . . .	47
2.11	Granulométrie du mélange initial de poudre " $UO_2$ +carbone" passé ou non dans le broyeur à couteaux. . . . .	47
2.12	Détermination des rapports C/U et O/U par analyse thermique dans le cas d'un mélange $UO_{2+x}+C$ A. . . . .	48
2.13	Exemple de pastilles obtenues après carboréduction. Le diamètre des pastilles est d'environ 8 mm, leur hauteur varie entre 1 et 6,5 mm. . . . .	49
2.14	Cycle thermique de carbothermie classiquement réalisé pour l'obtention de carbure d'uranium. . . . .	50
2.15	Exemples de microstructures typiquement obtenues pour deux échantillons après carbothermie à 1650 °C pendant a) 5h à un grossissement de $\times 2000$ et b) pendant 9h à un grossissement de $\times 4000$ . . . . .	51
2.16	Broyeur oscillo-vibrant de marque Retsch, modèle MM200 ainsi que les bols et billes de broyage. . . . .	51
2.17	Micrographies optiques de deux échantillons concassés avec a) une seule bille et b) plusieurs billes. . . . .	52
2.18	Microscopies optiques après frittage d'échantillons obtenus par a) direct pressing (densité géométrie de 11,297) et b) double pressage (densité géométrie de 9,163). . . . .	53
2.19	Comparaison de la taille des grains avec des microscopies optiques de deux échantillons de carbure d'uranium (a) avec un ajout de 0,5 %wt. de nickel et (b) sans ajout de nickel à un même grossissement. . . . .	54
2.20	Micrographies optiques d'un échantillon a) seulement concassé ayant une densité de 11,897 et b) d'un échantillon concassé puis broyé dans le planétaire avec une densité de 12,824. . . . .	55
2.21	Contribution du four lors du cycle de frittage sous vide primaire. . . . .	57
2.22	Cycle de frittage réalisé sous vide primaire corrigé de la contribution du four. . . . .	57

2.23 Cycle de frittage réalisé sous argon avec superposition du suivi analytique des gaz par spectromètre de masse. . . . .	58
2.24 Cycle de frittage réalisé sous argon hydrogéné (5%) avec superposition du suivi par spectromètre de masse des gaz rejetés. . . . .	59
2.25 Cycle de frittage réalisé sous mélange argon-méthane-hydrogène avec superposition du suivi par spectromètre de masse des gaz émis. . . . .	60
2.26 Essai à blanc (sans échantillon) suivi par spectromètre de masse pour un cycle thermique réalisé sous mélange de gaz argon-méthane-hydrogène. . . . .	62
2.27 Photographies d'un échantillon de carbure a) juste après polissage et b) s'étant oxydé pendant le stockage. La diamètre des échantillons est d'environ 8,6 mm. . . . .	62
2.28 Deux micrographies d'un même échantillon a) juste après polissage et b) 6 jours plus tard présentant une fissuration importante. . . . .	63
2.29 Deux micrographies d'un même échantillon a) juste après polissage et b) 6 jours plus tard montrant une fissuration le long des joints de grains. . . . .	64
2.30 Photographie d'un échantillon de carbure emballé dans un sac en vinyle. . . . .	65
3.1 Perte d'énergie des protons et des particules alpha en fonction de leur énergie dans du carbure d'uranium à partir des tables de calculs SRIM [Ziegler et al., 2010]. . . . .	73
3.2 Résolution en profondeur de la technique dans la configuration expérimentale mettant en œuvre un détecteur de faible épaisseur (Cf. partie 3.4.2.1) pour les réactions $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ et $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)$ calculées en utilisant la méthode décrite dans [Martin et al., 2007]. . . . .	74
3.3 Simulation des spectres des particules émises avec le logiciel SimNRA [Mayer, 1997] d'un échantillon de TiCO pour les différentes réactions du titane, du carbone et de l'oxygène. . . . .	75
3.4 Profondeur de pénétration médiane des particules alpha et des protons en fonction de leur énergie dans du silicium pur à partir des tables de calculs SRIM 2011 [Ziegler et al., 2010]. . . . .	75
3.5 Schéma de la microsonde nucléaire disponible au CEA-CNRS/IRAMIS/NIMBE/LEEL [Khodja et al., 2001]. . . . .	76
3.6 Photos a) du détecteur annulaire spécifique utilisé et b) du collimateur utilisés. . . . .	77
3.7 Simulation de la pente du front du signal RBS U(d,d). . . . .	78
3.8 Schéma de la configuration expérimentale avec un détecteur à faible épaisseur active. . . . .	79
3.9 Spectre en énergie des particules détectées pour un échantillon d'UC oxydé en utilisant un dispositif à faible épaisseur de détection avec un angle moyen de détection de a) $170^\circ$ et b) $150^\circ$ . . . . .	80
3.10 Schéma de la configuration expérimentale mise en œuvre avec le télescope Ortec. . . . .	81
3.11 Spectre en énergie des particules détectées avec un télescope équipé d'une fenêtre d'entrée pour un échantillon d'UC oxydé analysé avec un faisceau de deutons de 970 keV. . . . .	82
3.12 Spectre représentant les particules en fonction de l'énergie qu'elles ont perdu dans le filtre et de celle qu'elles ont laissé dans le détecteur arrière avec une calibration prenant en compte un détecteur frontal de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. . . . .	83
3.13 Schéma de la configuration expérimentale mise en œuvre avec le télescope avec sélection du signal sur le détecteur arrière. . . . .	84

3.14 Spectres en énergie des a) alphas, b) deutons et c) protons détectés pour un échantillon d'UC oxydé en utilisant un détecteur arrière et un détecteur frontal en face avant. . . . .	84
3.15 Exemple du signal RBS U(d,d) ayant été utilisé pour la calibration en énergie avec un faisceau de 960 keV . . . . .	86
3.16 Exemple de calibration obtenue pour la configuration avec un détecteur à faible épaisseur active à 150°. Les valeurs de $R^2$ sont données pour les signaux Ti(d,d), Hf(d,d), U(d,d) et $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ . . . . .	86
3.17 Calibration pour une épaisseur de filtre de a) 10 $\mu\text{m}$ et b) 0 $\mu\text{m}$ . Les valeurs de $R^2$ sont données pour les signaux U(d,d), $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ . . . . .	87
3.18 Calibration en énergie pour le dispositif télescope utilisant un filtre de 7,64 $\mu\text{m}$ . La valeur de $R^2$ sont données pour les signaux U(d,d), $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ . . . . .	87
3.19 Simulation avec le logiciel SimNRA des signaux U(d,d), $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et $^{16}\text{O}(d,\alpha)$ avec et sans détecteur de faible épaisseur active fixée à 58 $\mu\text{m}$ . . . . .	88
3.20 Sections efficaces de la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ pour un angle de détection proche de 170°, en dessous de 1,1 MeV. . . . .	89
3.21 Profils de concentration en oxygène déduits de la section efficace de Seiler <i>et al.</i> [Seiler et al., 1963] et Amsel [Amsel, 1964]. . . . .	90
3.22 Sections efficaces de la réaction $^{12}\text{C}(d,p_0)$ pour un angle de détection de 150° et 165°, en dessous de 1,1 MeV. . . . .	90
3.23 Section efficaces de la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ pour un angle de détection de 135°. . . . .	91
3.24 Section efficace de la réaction $^{12}\text{C}(d,p_0)$ pour un angle de détection proche de 135°. . . . .	92
3.25 Section efficaces de la réaction $^{12}\text{C}(d,p_0)$ pour un angle de détection proche de 150°. . . . .	93
3.26 Extraction - par soustraction de l'empilement - et simulation du signal expérimental $^{12}\text{C}(d,p_0)$ . . . . .	94
3.27 Exemple d'un spectre de TiC analysé avec un dispositif à faible épaisseur de détection active ne montrant pas d'empilement lié à la réaction Ti(d,d). . . . .	95
3.28 Simulations SIMNRA du signal U(d,d) (a) et du signal $^{12}\text{C}(d,p_0)$ (b) dans un échantillon d'UC pur présentant un C/U de 1,040. Le signal d'un échantillon d'UC pur (en noir) est comparé au signal d'un échantillon contenant 10 at.% d'oxygène ( en rouge). . . . .	96
3.29 Schéma de l'algorithme itératif mis en place pour simuler des signaux $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ , $^{12}\text{C}(d,p_0)$ et U(d,d) avec $n_{boucle}$ correspondant au nombre d'itérations commençant à 0. . . . .	96
3.30 Simulation du spectre expérimental de l'oxygène correspondant à la réaction $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)$ . . . . .	97
3.31 Evolution d'un profil de concentration en oxygène lors de chaque itération de l'agorithme de traitement dans le cas de l'utilisation d'un dispositif à faible épaisseur de détection à 170°. . . . .	97
3.32 Exemples de profil de concentration en oxygène obtenus dans chacune des quatre configurations. . . . .	99
3.33 Cartographies en a) oxygène et b) en C/U. . . . .	100
3.34 Variations des amplitudes des signaux uranium et carbone en fonction du rapport C/U, simulées avec SimNRA pour un échantillon. . . . .	101
4.1 Schéma de la géométrie de Bragg-Brentano. . . . .	106

4.2	Cycle thermique sous hélium mis en place lors de l'analyse DRX à haute température d'un mélange de poudre d' $\text{UO}_2$ et de carbone graphite. . . . .	107
4.3	Compilation des diagrammes $\theta$ - $2\theta$ en fonction de la température obtenus lors de l'étude de la carbothermie d'un mélange de poudre . . . . .	107
4.4	Photographie d'un dôme hermétique en plexiglas utilisé pour l'analyse des échantillons de carbure massifs. . . . .	109
4.5	Spectres DRX de 2 échantillons de carbure d'uranium a) entre 20 et $100^\circ$ , issus des deux procédés de fabrication (référence et BÀGCARA) et b) un zoom centré sur le premier pic de la phase UC. . . . .	109
4.6	Schéma de la géométrie de Debye-Scherrer. . . . .	110
4.7	Clichés 2D a) d'un échantillon d'UC et b) d'un échantillon d' $\text{UO}_2$ à gros grains. . . . .	111
4.8	Cliché 2D représentatif d'un échantillon d' $\text{UC}_2$ . . . . .	111
4.9	Diffusion inélastique ou diffusion Raman. . . . .	112
4.10	Photographie du spectromètre Raman du CEMHTI d'Orléans . . . . .	113
4.11	Large bande observée pour un échantillon de carbure, avec la mise en évidence des raies caractéristiques du carbone désordonné d ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) et g ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	113
4.12	Spectre Raman de l'échantillon de carbure F-UC-4/3a montrant le pic du diamant. . . . .	114
4.13	Spectres Raman sur deux grains d'un même échantillon. . . . .	114
4.14	Exemple de microstructure d'un échantillon de carbure issu du procédé de référence (voir partie 2.2). Mise en évidence de grains et de joints de grains (clairs). . . . .	115
4.15	Microscopie optique de l'échantillon a) F-UC-4/3a et de l'échantillon b) F-UC-4/3b. . . . .	115
4.16	Microscopie optique de l'échantillon a) F-UC-4/7a2 et de l'échantillon b) F-UC-4/10. . . . .	116
4.17	Phase métallique observée par microscopie optique de l'échantillon F-UC-4-7a2 en a) polarisation parallèle et b) polarisation croisée. . . . .	116
4.18	Microscopie MEB des échantillons obtenus par fabrication dans BÀGCARA frittés a) sous vide, b) sous Ar, c) sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ , d) sous mélange $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ . . . . .	117
4.19	Principaux éléments d'un système EBSD : faisceau d'électrons focalisé, échantillon cristallin incliné et écran et caméra. . . . .	117
4.20	Superposition des cartographies d'orientation de grain et de l'image MEB obtenue pour un échantillon d'UC (a) et pour un échantillons d' $\text{UC}_2$ (b) à un grossissement $\times 500$ . Chaque couleur correspond à une orientation cristalline. Le noir correspond à des défauts d'indexation dus à la porosité ou la rugosité de l'échantillon. . . . .	118
4.21	Schéma de la chaîne de mesure d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV [Corbel et al., 2003]. . . . .	119
4.22	Caractéristiques d'annihilation d'échantillons de carbures d'uranium pour a) des faibles moments d'annihilation S et b) des forts moments d'annihilation W. . . . .	120
4.23	TC600 disponible au LEFCA décrivant les différents éléments le composant. . . . .	121
4.24	Profils de concentration en oxygène en profondeur pour les échantillons F-UC-4/3a, F-UC-4/3b et F-UC-4/3c . . . . .	122

4.25	Profils de concentration en oxygène en profondeur pour les échantillons F-UC-4/3b, F-UC-4/6b et F-UC-4/10 . . . . .	123
4.26	Cartographies l'échantillon 3b. Le côté du carré représenté 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	125
4.27	Cartographies pour l'échantillon 3c. Le côté du carré représenté 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	125
4.28	Cartographies pour l'échantillon 6b. Le côté du carré représenté 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	125
4.29	Cartographies pour l'échantillon 10. Le côté du carré représenté 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	126
4.30	Spectres NRA de l'oxygène montrant une oxydation préférentielle en surface du dicarbure. . . . .	127
4.31	Profils de concentration en oxygène en profondeur pour deux échantillons frittés sous vide. . . . .	127
4.32	Profils de concentration en oxygène en profondeur pour de deux échantillons analysés à 135 °avec un télescope avec récupération des alpha sur la fenêtre d'entre (faible épaisseur de détection active) (Cf. partie 3.4.2.2) et un télescope avec sélection du signal alpha sur le détecteur arrière (filtre) (Cf. partie 3.4.2.3). . . . .	128
4.33	Profils de concentration en oxygène en profondeur pour un même échantillon, sur deux zones distinctes. . . . .	128
4.34	Profils de concentration en oxygène pour a) des échantillons fortement oxydés en surface avec des teneurs en oxygène qui diminuent en profondeur et b) des échantillons avec des concentrations en oxygène peu variables et supérieures à 50 % at. Les échantillons I-2-2 et I-6 ont été recuits à 1100 °C pendant 1 heure sous argon et Ar/H <sub>2</sub> (5%) respectivement. . . . .	129
4.35	a) Photographie d'un échantillon d'UC fissuré sous Kapton® de diamètre 8,5 mm et b) cliché de $\mu$ - DRX Laué mesuré sur un grain d'un polycrystal d'UC. La forme des taches est illustrée par le zoom autour de la réflexion 806. Cette forme très éloignée d'une gaussienne traduit l'écaillage de la surface résultant de son oxydation à l'air. . . . .	131
4.36	a) Profil d'implantation de l'hélium dans UC (densité 12,9) et b) profil de d'endommagement simulés avec SRIM2011 [Ziegler et al., 2010]. . . . .	132
4.37	Four d'extraction et zone de stockage de l'échantillon avant analyse. . . . .	132
4.38	Courbe de relâchement d'hélium mesurée pour un échantillon de carbure d'uranium fabriqué dans BÀGCARA. . . . .	133
4.39	Simulation de la courbe de relâchement d'hélium à 1000 °C implanté dans un échantillon d'UC. . . . .	134
G.1	Intérieur du four utilisé pour les traitements thermique de carbothermie et de frittage. . . . .	159
H.1	TC600 disponible au LEFCA décrivant les différents éléments le composant. . . . .	164
I.1	Ensemble des dispositifs nécessaires pour les mesures de densité par imbibition . . . . .	168
J.1	Spectre en énergie obtenu par analyse par réactions nucléaires pour un échantillon de carbure d'uranium. . . . .	173
J.2	Zoom sur le spectre en énergie présentant la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)$ et le fond continu à plus haute énergie. . . . .	174

# Liste des tableaux

1.1	Comparaison des propriétés de quatre types de matériaux à base d'uranium et de plutonium envisagés comme combustible pour les réacteurs de Génération IV avec $Pu/(U+Pu)=20\%$ ([Matzke, 1986], [Pillon and Warin, 2010]). . . . .	15
1.2	Évolution du paramètres de maille en fonction de la température pour le monocarbure d'uranium stœchiométrique [Frost, 1963]. . . . .	21
1.3	Récapitulatif des données cristallographiques pour les différents carbures d'uranium. . . . .	26
2.1	Conditions de concassage, tamisage, broyage et frittage des échantillons a et b présentés en Figure 2.20. . . . .	54
2.2	Dénomination et conditions des quatre frittages réalisés pour l'optimisation des fabrications. . . . .	56
2.3	Évolution des rapports de pression d' $H_2$ et $CH_4$ entre 1420 et 1870 °C. . . . .	60
2.4	Évolution du $\Delta G^\circ$ de la réaction $CH_4 + W \rightarrow WC + 2H_2$ en fonction de la température entre 27 et 1927 °C. . . . .	61
2.5	Ensemble des données de fabrication et d'élaboration des échantillons obtenus avec le procédé de référence. . . . .	66
2.6	Ensemble des données de fabrication et d'élaboration des échantillons fabriqués dans BâG-CARA. Les teneurs en impuretés dans la BâG étant toujours inférieures à 4 ppm en $O_2$ et 0,1 ppm en $H_2O$ . . . . .	67
3.1	Conditions d'analyse des échantillons d'UC, Les symboles * et ** signalent que les mêmes échantillons ont été analysés dans des configurations différentes. . . . .	98
3.2	Profondeur sondée et résolution en profondeur des différentes configurations mises en œuvre pour des échantillons de densité et stœchiométrie similaires. . . . .	100
4.1	Densités obtenues pour les échantillons fabriqués dans BâGCARA par A : mesures géométriques, B : imbibition et C : analyse d'images. . . . .	119
4.2	Résultats d'analyse par faisceau d'ions : échantillons fabriqués selon le procédé de référence 2.2, avec $<^{16}O>$ la concentration moyenne en oxygène. Le stockage correspond au temps de conservation des échantillons entre leur polissage et leur analyse. Toutes les concentrations sont exprimées en % at. . . . .	124
4.3	Résultats d'analyse par faisceau d'ions : échantillons fabriqués dans BâGCARA (voir partie 2.3). . . . .	129



4.4	Rapport C/U (thermobalance) et teneurs en oxygène (fusion réductrice) globaux obtenus pour les échantillons fabriqués dans BÀGCARA (voir partie 2.3). . . . .	130
D.1	Ensemble des rapports de pression, calculés avec Thermocalc ®, favorables à la formation d'UC stœchiométrique entre 293 et 2143 K. . . . .	154
H.1	Performances de l'analyseur oxygène/azote de marque Leco, modèle TC600 pour les mesures en oxygène. . . . .	164
H.2	Résultats d'analyse des teneurs en oxygène des échantillons C-UC-4/5 et F-UC-4/5 issus du procédé de fabrication de référence. . . . .	165
H.3	Résultats d'analyse des teneurs en oxygène des échantillons C-UC-4/5 et F-UC-4/5 fabriqués dans BÀGCARA. . . . .	166
I.1	Ensemble des notations utilisées pour la détermination des densités pas imbibition . . . . .	169

# Bibliographie

- G. Amsel. *Spectroscopie par détecteurs à semi-conducteur des réactions  $O^{16} + d$ ,  $O^{18} + p$* . PhD thesis, Sciences Physique Paris, Centre Orsay, 1964.
- G. Amsel and D. Samuel. Microanalysis of the stable isotopes of oxygen by means of nuclear reactions. *Analytical Chemistry*, 39(14) :1689–1698, 1967.
- G. Amsel, J.P. Nadai, D. D'Artemare, E. David, A. Girard, and J. Moulin. Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nuclear Instruments and Methods B*, 92 (4) :481–489, 1971.
- J. F. Andrew and T. W. Latimer. Review of thermal expansion and density of uranium plutonium carbides. *Los Alamos Scientific Laboratory Report*, 1975.
- F. Anselin, D. Calais, G. Dean, and A. Van Graeynest. Réactions du nickel avec les carbures d'uranium. Technical report, Paris, 1963.
- F. Anselin, G. Dean, R. Lorenzelli, and R. Pascard. *On the system (UPu)(CNO) as applied to sintered carbides, carbonitrides and oxycarbides*. Macmillan and Co., Ltd., London, 1964.
- S. Anthonysamy, K. Ananthasivan, I. Kahappan, V. Chandramouli, P.R. Vasudeva Rao, C.K. Mathews, and K.T. Jacob. Chemical potential of carbon in the system U-Pu-C-O-N : Measurements and calculation. *Journal of Nuclear Materials*, 223(1) :20–27, 1995.
- P. Anzieu and Ph. Martin. Les futurs réacteurs à neutrons rapides à caloporteurs sodium. *Clefs CEA*, pages 24–, 2007.
- V.G. Balin, A.F. Gurbich, and V.S. Shorin. *Tech. Rep. Preprint FEI-1341, FSUE State Scientific Center of the Russian Federation, Obninsk, Russia*, 1982.
- V. Basini. Programme pluriannuel de R&D de fabrication des combustibles carbures : bilan des acquis et propositions. Note technique DEC/SPUA/LMPC/08-008 (02), 2008.
- T. Baudin. Analyse ebsd - principe et cartographies d'orientations. *Technique de l'ingénieur*, 2010.
- A. Bel. Étude sur le frittage des carbures mixtes d'uranium et de plutonium préparés à partir d'oxydes. *Compte rendu d'essai 277*, 1962.

- U. Benedict. Structural data of the actinide elements and of their binary compounds with non-metallic elements. *Journal of the Less Common Metals*, 128(0) :7–45, 1987.
- R. Benz. Melting point maxima of thc-thn and of uc-un solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 31(1) :93–98, 1969.
- R. Benz and J.D. Farr. X-ray diffraction of uc-uc<sub>2</sub> and uc-un alloys at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 42(2) :217–222, 1972.
- H. Bernard. Advanced fuel fabrication. *Journal of Nuclear Materials*, 166(1–2) :105–111, 1989.
- C. Berthnier, S. Coullomb, C. Rado, E. Blanquet, R. Boichot, and C. Chatillon. Experimental study of uranium carbide pyrophoricity. *Powder Technology*, 208 :312–317, 2011.
- C. Berthnier, C. Rado, C. Chatillon, and F. Hodaj. Thermodynamic assessment of oxygen diffusion in non-stoichiometric uo<sub>2±x</sub> from experimental data and frenkel pair modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1–3) :265 – 286, 2013.
- H. Bethe. Zur theorie des durchgangs schneller korpuskularstrahlen durch materie. *Annalen der Physik*, 397(3) :325–400, 1930.
- L. Biasetto, P. Zanonato, S. Carturan, P. Di Bernardo, P. Colombo, A. Andrichetto, and G. Prete. Developing uranium dicarbide–graphite porous materials for the SPES project. *Journal of Nuclear Materials*, 404(1) : 68–76, 2010.
- S. Bocker. Etude de la stabilisation des carbures mistes d’uranium et de plutonium par addition de zirconium. Rapport CEA-R-3765, 1969.
- J.-L. Boutard and C.-H. de Novion. Etude par RMN et rayons x de sesquicarbure d’uranium. *Solid State Communications*, 14(2) :181–185, 1974.
- A. L. Bowman, G. P. Arnold, W. G. Witteman, T. C. Wallace, and N. G. Nereson. The crystal structures of uc<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, 21 :670, 1966.
- M.J. Bradley, J.H. Goode, L.M. Ferris, J.R. Flannery, and J.W. Ullmann. Hydrolysis on neutron-irradiated uranium monocarbide. *Inorganic Chemistry*, 3 :454–, 1964.
- A. Buschinelli, A. Naoumidis, and H. Nickel. The mechanism and kinetics of U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> formation by the synthetic reaction. *Journal of Nuclear Materials*, 58(1) :67–77, 1975.
- P. Camagni, A. Manara, and E. Landais. Growth of oxide films onto cleavage faces of crystalline uc. *Surface Science*, 10(3) :332–348, 1968.
- U. Carvajal Nuñez, L. Martel, D. Prieur, E. Lopez Honorato, R. Eloirdi, I. Farnan, T. Vitova, and J. Somers. Coupling xrd, exafs, and <sup>13</sup>c nmr to study the effect of the carbon stoichiometry on the local structure of uc<sub>1±x</sub>. *Inorganic Chemistry*, 52(19) :11669–11676, 2013.

- F. Chamssedine, T. Sauvage, and S. Peugeot. Diadthem set-up : New iba facility for studying the helium behavior in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12) :1862–1866, 2014.
- A. Chartier and L. Van Brutzel. Modeling of point defects and rare gas incorporation in uranium monocarbide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255(1) :146–150, 2007.
- P.Y. Chevalier and E. Fischer. Thermodynamic modelling of the c–u and b–u binary systems. *Journal of Nuclear Materials*, 288(2–3) :100–129, 2001.
- J.L. Colaux, T. Thomé, and G. Terwagne. Cross section measurements of the reactions induced by deuteron particles on  $^{13}\text{C}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 254(1) :25–29, 2007.
- L.J. Colby Jr. Kinetics of the reaction of uranium monocarbide with water. *Journal of the Less Common Metals*, 10(6) :425 – 431, 1966.
- C. Corbel, G. Blondiaux, and M-F. Barthe. Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons. *Technique de l'ingénieur*, 2003.
- E.H.P. Cordfunke. Investigations on uranium carbonitrides (i) the lattice parameters of the solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 56(3) :319–326, 1975. ISSN 0022-3115.
- D. C. Crawford, D. L. Porter, and S. L. Hayes. Fuels for sodium-cooled fast reactors : US perspective. *Journal of Nuclear Materials*, 371 :202–231, 2007.
- L. et al. Csedreki. *Nuclear Instruments and Methods*, accepted.
- L. DaSilva. Etude de deux procédés d'élaboration de monocarbure d'uranium monphasé. Rapport de stage, CEA Cadarache, 2011.
- N.E. Davison, W.K. Dawson, G. Roy, and W.J. McDonald. Reaction mechanism of the  $^{16}\text{O}+\text{d}$  reactions. *Canadian Journal of Physics*, 48(19) :2235–2253, 1970.
- G Debras and G. Deconninck. Light elements analysis and application to glass industry. *Journal of Radio-analytical Chemistry*, 38(1-2) :193–204, 1977.
- R.M. Dell. The ignition of uranium mononitride and uranium monocarbide in oxygen. *Journal of Nuclear Materials*, 235 :328–336, 1967.
- N. Dupin, C. Guéneau, and B. Sundman. Revision of the thermodynamic assessment of the c–u binary system. Rapport cea 4 000341677p5373, 2009.
- A.C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20) :14095–14107, 1999.
- J.K. Fink. Thermophysical properties of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 279(1) :1–18, 2000.

- O. Fiquet and G. Raveu. Mode opératoire de la chaîne de boîtes à gants inertée "BàGCARA". Technical Report DEC/SPUA/LCU MO-2013-083, 2013.
- O. Fiquet, L. Da-Silva, F. Garcia-Ferre, M. Brothier, G. Carlot, P. Garcia, G. Martin, and M.F. Barthe. Elaboration of uranium monocarbide samples for diffusion studies. *Defect and Diffusion Forum*, 323-325 : 253–259, 2012.
- Fritsch. Guide d'utilisation : Mono-broyeur planétaire pulverisette 6 classis line. Technical Report 06.2000/03438, 2000.
- B. R. T. Frost. The carbides of uranium. *Journal of Nuclear Materials*, 10(4) :265–300, 1963.
- C. Ganguly and A.K. Sengupta. Out-of-pile chemical compatibility of hyperstoichiometric ( $\text{Pu}_{0.7}\text{U}_{0.3}$ )C with stainless steel cladding and sodium coolant. *Journal of Nuclear Materials*, 158 :159–165, 1988.
- C. Ganguly, PR Roy, and AK Seal. Sintering behaviour of plutonium-rich (u,pu)c and (u,pu)(cn) pellets. *Transactions of the PMAI*, 7, 1980.
- T. Garcia. Elaboration de monocarbures d'uranium denses à l'aide des moyens disponibles au lcu. Technical Report Note technique LCU 022, CEA Cadarache, 2010.
- E. Gilabert, B. Lavielle, Ph. Garcia, G. Carlot, M-F. Barthe, and P. Desgardin. Noble gas diffusion studies by thermal desorption mass spectrometry in materials for the nuclear industry. *8<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Materials*, (2), 2011.
- P. Goel and J-C. Dumas. Calculation of optimum manufacturing conditions of the mixed carbides of uranium and plutonium by carbothermic reduction. Note Technique DEC/SESC/LLCC 2012-0XX, 2012.
- P. Guinet, H. Vaugoyeau, and P. L. Blum. Sur le système binaire uranium-monocarbure. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 261 Groupe 7 :1312–1314, 1965.
- C. Guéneau, S. Chatain, S. Gossé, C. f, O. Rapaud, J. Lechelle, J.C. Dumas, and C. Chatillon. A thermodynamic approach for advanced fuels of gas-cooled reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 344(1–3) : 191–197, 2005.
- C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J-C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, and R.J.M. Konings. Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels : Description of the u–pu–o–c systems. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1–3) :145–167, 2011.
- A. Gurbich and S. Molodtsov. Application of iba techniques to silicon profiling in protective oxide films on a steel surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226 :637 –643, 2004.
- H. Hancock. Revue bibliographique sur la fabrication des combustibles carbures, nitrures et métalliques. Note technique, CEA Marcoule DEN/MAR/DTEC/SGCS/NT/2014-11/indice A, 2014.
- A. Handschuh. *Synthèse des carbures d'U-Pu : influence des précurseurs et mécanismes réactionnels de la carbothermie de systèmes lanthanides et actinides*. PhD thesis, Lille 1, 2010.

- J.-M. Hausonne, J. L. Barton, P. Bowen, and C. P. Carry. *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- J.F.A. Hennecke and H.L. Scherff. Carbon monoxide equilibrium pressures and phase relations during the carbothermic reduction of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 38(3) :285–291, 1971.
- J. L. Henry, D. Paulson, R. Blickensderfer, and H.J. Kelly. Phase relations in the uranium monocarbide region of the system uranium-carbon-oxygen at 1700°C. *US Bureau of Mines Report 6968*, pages 534–539, 1967.
- H. Holleck and H. Kleykamp. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry U; supplement vol. C12*. Springer Berlin, 1987.
- C. E. Holley, M. H. Rand, and E. K. Storms. *The actinide carbides*. International Atomic Energy Agency, 1984.
- F. Houette, R. Rambier, and D. Bonifay. Rapport de qualification de l'analyseur oxygène/azote LECO TC600. NT 042, 2009.
- M. Huez, L. Quaglia, and G. Weber. Fonction d'excitation de la réaction  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{13}\text{C}$  entre 400 et 1350 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 105 :197–203, 1972.
- R.A. Jarjis. Internal report. *University of Manchester*, 1979.
- N. Jarmie and J.D. Seagrove. Los alamos report la-2014, 1957.
- W. Jiang, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, and W.J. Weber. Oxygen analysis using energetic ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 207(4) :453–461, 2003.
- W. Jiang, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, and W.J. Weber. Erratum to : "carbon analysis using energetic ion beams". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227 :450–451, 2005.
- V.A. Karabash, A.N. Sosnin, and V.S. Shorin. An alternative technique for oxygen surface coverage measurements. *Voprosy Atomnoy Nauki i Techniki, Yadernie Constanty*, 3 :31, 1988.
- C.P. Kempter. Hydrolysis properties of uranium monocarbide and dicarbide. *Journal of the Less Common Metals*, 4(5) :419 – 425, 1962.
- H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, and J.P. Gallien. The pierre sùe laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 181(1–4) :83–86, July 2001.
- H.C. Kim, R.F. Seiler, D.F. Herring, and K.W. Jones. Cross sections for the  $^{16}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O}$ ,  $^{16}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$  and  $^{16}(\text{d},\alpha)^{14}\text{N}$  reactions from 0.8 to 1.7 MeV. *Nuclear Physics*, 57 :526–530, 1964.

- G.H. Kinchin and R.S. Pease. The displacement of atoms in solids by radiation. *Progress in Physics*, 18 : 1818–1823, 1955.
- G.F. Knoll. *Radiation detection and measurement*. John Wiley and Sons, 1980. ISBN 9780306440519.
- M. Kokkoris, P. Misaelides, S. Kossionides, Ch. Zarkadas, R. Lagoyannis, A. Vlastou, and A. Papadopoulos, C.T. Kontos. A detailed study of the  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p}_0)^{13}\text{C}$  reaction at detector angles between  $135^\circ$  and  $170^\circ$ , for the energy range  $e_{\text{d,lab}} = 900\text{--}2000$  kev. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249(1-2) :77–80, 2006.
- A. Kumar, J. Radhakrishna, N. Kumar, Pai. R.V., J.V. Dehadrai, A.C. Deb, and S.K. Mukerjee. Studies on preparation of  $(\text{u}_{0.47}, \text{pu}_{0.53})\text{O}_2$  microspheres by internal gelation process. *Journal of Nuclear Materials*, 434(1-3) :162–169, 2013.
- J. Laugier and P.L. Blum. Le diagramme metastable uc-uc<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 39(3) :245–252, 1971.
- F. Le Guyadec, C. Rado, S. Joffre, S. Coullomb, C. Chatillon, and E. Blanquet. Thermodynamic and experimental study of uc powders ignition. *Journal of Nuclear Materials*, 393(2) :333–342, 2009.
- W.N. Lennard, S.Y. Tong, I.V. Mitchell, and G.R. Massoumi. An alternative technique for oxygen surface coverage measurements. *Nuclear Instruments and Methods B*, 43 :187–192, 1989.
- W.N. Lennard, G.R. Massoumi, P.F.A. Alkemade, I.V. Mitchell, and S.Y. Tong. Revisiting the  $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{p})^{13}\text{C}$  reaction cross section using condensed gas targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 61 :1–7, 1991.
- A. L'hoir, J.J. Ganem, and I. Vickridge. Direct measurement of molecular breakup dynamics and vicinage effect of swift proton clusters using narrow nuclear resonance profiling. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(17-18), 2010.
- R. Lorenzelli and P. Delaroche. Fabrication and control of fuels made of mixed carbides (u, pu)c. Technical Report French-Soviet meeting on load follow-on operating fuel pins ; Moscow, USSR, CEA Fontenay aux Roses, 1980.
- R. Lorenzelli and P. Petit. Récents progrès dans la fabrication des carbures mixte (u,pu)c monophasés frittés. Technical Report CEA-R-3603, CEA Gif-sur-Yvette, 1968.
- R. Lorenzelli, A. Martin, and Schickel R. Réaction avec l'azote des carbures d'uranium et de plutonium. Technical Report 6401, CEA Fontenay aux Roses, 1966.
- R. Lorenzelli, P. Petit, and J. Melamed. Résultats préliminaires sur la carbothermie des oxydes. etude et mise au point d'un procédé de fabrication. Note technique SECBPU 70 113, 1970.
- K.P. Louwrier, K. Richter, G. Kramer, and M. Lebrun. Preparation of a highly reactive plutonium dioxide powder for plutonium-uranium-carbide and nitride fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 61(2) :219–220, 1976.

- S. Majumdar, A.K. Sengupta, and H.S. Kamath. Fabrication, characterization and property evaluation of mixed carbide fuels for a test fast breeder reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1–3) :165–173, 2006.
- D. Manara, F. De Bruycker, A.K. Sengupta, R. Agarwal, and H.S. Kamath. Thermodynamic and thermo-physical properties of the actinide carbides. *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 87–137, 2012.
- G. Martin. *Etude et Modélisation du Comportement sous Irradiation de l'Hélium dans le Dioxyde d'Uranium*. PhD thesis, Orléans, 2007.
- G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, and M.F. Barthe. Accurate automated non-resonant nra depth profiling : Application to the low  $^3\text{He}$  concentration detection in  $\text{UO}_2$  and sic. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 258(2) :471–478, 2007.
- G. Martin, P. Garcia, and T. Sauvage. Depth profiling. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2009.
- G. Martin, F. Garcia Ferre, G. Raveu, O. Fiquet, P. Simon, G. Guimbretière, P. Desgardin, M-F. Barthe, G. Carlot, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, and P. Garcia. Fabrication and first characterisations of uranium carbides samples. F-BRIDGE Report D116, 2012.
- G. Martin, G. Raveu, P. Garcia, G. Carlot, H Khodja, I Vickridge, M.F. Barthe, and T. Sauvage. Quantitative ion beam analysis of m–c–o systems : application to an oxidized uranium carbide sample. *Philosophical Magazine*, 94(11) :1177–1191, 2014.
- G. Matcheret. L'oxydation des carbures d'uranium par des reactifs gazeux. Technical Report CEA-BIB–183, CEA Fontenay aux Roses, 1970.
- R.B. Matthews. Uranium-plutonium carbide fuel for fast breeder reactor. *Nuclear Technology*, 63 :–, 1983.
- Hj. Matzke. The effect of fe, ni and w impurities on uranium diffusion in uranium monocarbide. *Journal of Nuclear Materials*, 52(1) :85–88, 1974.
- Hj Matzke. *Science of advanced LMFBF fuels : solid state physics, chemistry, and technology of carbides, nitrides, and carbonitrides of uranium and plutonium*. North-Holland, 1986.
- M. Mayer. *SIMNRA User's Guide*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 1997.
- M. Mayer. Resolnra : A new program for optimizing the achievable depth resolution of ion beam analysis methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(8) :1852–1857, 2008.
- F. Mazaudier, C. Tamani, A. Galerie, and Y. Marc. On the oxidation of (u, Pu)C fuel : Experimental and kinetic aspects, practical issues. *Journal of Nuclear Materials*, 406(3) :277–284, 2010.
- R.J. McEachern, S. Sunder, P. Taylor, D.C. Doern, N.H. Miller, and D.D. Wood. The influence of nitrogen dioxide on the oxidation of  $\text{UO}_2$  in air at temperatures below 275 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 255 (2–3) :234–242, 1998.



- A. Michel. Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles, 2011.
- S.K. Mukerjee, J.V. Dehadraya, V.N. Vaidya, and D.D. Sood. Kinetics and mechanism of  $UO_2 + C$  reaction for  $UC/UC_2$  preparation. *Journal of Nuclear Materials*, 210 :107–114, 1993.
- E.W. Murbach. *Metallurg. Petrol. Eng.*, 227 :488–491, 1963.
- E.W. Murbach, P.H. Shaw, and L.D. Herma. Hydrolysis of and fission gas measurement on irradiated uranium carbide. *US Atomic Energy commission*, N A A-SR-TDR-9619 :–, 1964.
- T. Namba, T. Koyama, G. Imada, M. Kanno, and M. Yamawaki. Kinetics of the carbothermic reduction of a  $ThO_2 + UO_2 + C$  mixture to prepare  $(Th,U)C$ . *Journal of Nuclear Materials*, 150(2) :226–232, 1987.
- NF ISO 9278 :2008. Pastilles de dioxyde d'uranium – détermination de la masse volumique et de la fraction volumique de pores ouverts et fermés. 2008.
- H. Nickel and H. Saeger. Über die bildung des  $U_2C_3$ . *Journal of Nuclear Materials*, 28(1) :93–104, 1968.
- D. Olander. Nuclear fuels – present and future. *Journal of Nuclear Materials*, 389(1) :1–22, 2009.
- J.A.R. Pacheco de Carvalho and A.D. Reis. Differential cross-section measurements for the  $^{12}C(d, p_0)^{13}C$  reaction and applications to surface analysis of materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(10) :2263–2267, 2008.
- R. Pascard. Études préliminaires sur le système plutonium, carbone et les solutions solides de carbures d'uranium et de plutonium. *Powder Metallurgy in the Nuclear Age, Plansee Proceedings*, 235 :387–, 1962.
- K.A. Peakall and Antill J.E. Oxidation of uranium monocarbide. *Journal of the Less Common Metals*, 4 (5) :426 – 435, 1962.
- S. Pellegrino, L. Thomé, A. Debelle, S. Miro, and P. Trocellier. Damage production in carbide single crystals irradiated with MeV heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307 :294–298, 2013.
- G. Pelloquin. Élaboration de carbures  $U_{1-x}Pu_xC$  : identification et maîtrise des paramètres déterminants du cycle de fabrication qui influent sur les caractéristiques du produit final. Mémoire de DRT DEC/SPUA, 2013.
- M. Peniel, H. El Bekkachi, O. Tougait, M. Pasturel, and H. Noël. An experimental investigation of the  $U-mo-C$  ternary diagram. *Solid State Phenomena*, 194 :26–30, 2013.
- S. Pickles, G. Yates, J.I. Bramman, and M. B. Finlayson. The sintering of uranium carbide and of uranium-plutonium carbide, and the role of nickel as a sintering additive. *Journal of Nuclear Materials*, 89(2–3) : 296–315, 1980.

- S. Pillon and D. Warin. Combustibles et cibles pour la transmutation de déchets radioactifs havl. *Techniques de l'Ingénieur*, pages 1–24, 2010.
- P.E. Potter. The uranium-plutonium-carbon-oxygen systems : The ternary systems uranium-carbon-oxygen and plutonium-carbon-oxygen, and the quaternary system uranium-plutonium-carbon-oxygen. *Journal of Nuclear Materials*, 42(1) :1–22, 1971.
- X. Pouzet and O. Fiquet. Elaboration de dicarbure d'uranium monophasés denses. Note Technique DEC/SPUA/LCU 2012-008, 2012.
- M.J. Puska and R.M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Reviews of modern physics*, 66(3) :841–897, 1994.
- C. Raepsaet, H. Khodja, P. Bossis, Y. Pison, and D. Roudil. Ion beam analysis of radioactive samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267.
- G. Raveu, G. Martin, O. Fiquet, P. Garcia, G. Carlot, H. Palancher, A. Bonnin, H. Khodja, C. Raepsaet, T. Sauvage, and M-F. Barthe. Experimental study of uc polycrystals in the prospect of improving the as-fabricated sample purity. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, XX(XX).
- Retsch. Mode d'emploi du broyeur vibrant mm 200. Technical Report 0003, 2012.
- A. Richard, H. Palancher, E. Castelier, J.-S. Micha, M. Gamaleri, G. Carlot, H. Rouquette, P. Goudeau, G. Martin, F. Rieutord, J. P. Piron, and P. Garcia. Strains in light-ion-implanted polycrystals : influence of grain orientation. *Journal of Applied Crystallography*, 45(4) :826–833, 2012.
- K. Richter. Specification, fabrication and characterization of (u,pu)c fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 153 :–, 1988.
- K. Richter, J. Gueugnon, G. Kramer, C. Sari, and P. Werner. Direct pressing : a new method of fabricating mx fuel pellets. *Nuclear technology*, 70(3) :401–407, 1985.
- H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 :65–71, 1969.
- Ch. Riglet-Martial, Ph. Martin, D. Testemale, C. Sabathier-Devals, G. Carlot, P. Matheron, X. Iltis, U. Pasquet, C. Valot, C. Delafoy, and R. Largenton. Thermodynamics of chromium in uo<sub>2</sub> fuel : A solubility model. *Journal of Nuclear Materials*, 447(1–3) :63–72, 2014.
- J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + fullprof. *Physica B : Condensed Matter*, 192(1-1) :55–56, 1993.
- F.A. Rough and A.A. Bauer. Constitution of uranium and thorium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 2 (1) :94, 1960.

- G. Rousseau, L. Desgranges, F. Charlot, N. Millot, J.C. Nièpce, M. Pijolat, F. Valdivieso, G. Baldinozzi, and J.F. Béar. A detailed study of  $UO_2$  to  $U_3O_8$  oxidation phases and the associated rate-limiting steps. *Journal of Nuclear Materials*, 355(1–3) :10–20, 2006.
- M. Saibaba, S.V. Varamban, and C.K. Mathews. Effect of oxygen and nitrogen impurities on the thermodynamic properties of uranium-plutonium mixed carbide fuel. *Journal of Nuclear Materials*, (1–2) :56–64, 1987.
- N. Saunders and A.P. Miodownik. Calphad. In *Pergamon Materials Series*, volume 1 of *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams A Comprehensive Guide*, page xv. Pergamon, 1998. ISBN 1470-1804.
- T. Sauvage, P. Desgardin, G. Martin, P. Garcia, G. Carlot, H. Labrim, H. Khodja, P. Moretto, M.F. Barthe, G. Blondiaux, H. Erramli, and J.P. Piron. Microstructure effects on the diffusion in sintered  $UO_2$  by  $\mu nra$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240(1-2) :271–276, 2005.
- A. Schürenkämper. Kinetic studies of the hydrolysis of uranium monocarbide in the temperature range 30 °C – 90 °C. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(2) :417 – 429, 1970.
- T.B. Scotta, J.R. Petherbridgeb, N.J. Harkera, R.J. Balla, P.J. Hearda, and G.C. Glascottb, J. Allena. The oxidative corrosion of carbide inclusions at the surface of uranium metal during exposure to water vapour. *Journal of Hazardous Materials*, 195(1) :115–123, 2011.
- R.F. Seiler, C.H. Jones, W.J. Anzick, D.F. Herring, and K.W. Jones. The elastic scattering of deuterons by  $^{16}O$  from 0.65 to 2.0 MeV. *Nuclear Physics*, 45 :647–656, 1963.
- A.K. Sengupta, R. Agarwal, and H.S. Kamath. Carbide fuel. *Comprehensive Nuclear Materials*, 2012.
- P.D. Shalez and R.B. Matthews. Progress in processing carbide fuels for the LMFBR. *Transactions of the American Nuclear Society*, 39 :410, 1981.
- P. Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects : General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*. Springer, collection "Solid-state sciences", 2005.
- R. Sowden and N. Hodge. *Proceedings Symposium Carbides in Nuclear Energy Harwell*, pages 297–, 1964.
- B.C.H. Steele, N.A. Javed, and C.B. Alcock. Measurement of the equilibrium oxygen, carbon and uranium activities associated with the uranium oxycarbide phase. *Journal of Nuclear Materials*, 35(1) :1–13, 1970.
- E. K. Storms. *The refractory carbides*. Academic Press, 1967.
- E.K. Storms. The uranium-carbon and plutonium-carbon systems. *Los Alamos Scientific Laboratory Report*, 1968.
- Y. Suzuki, T. Sasayama, Y. Arai, and H. Watanabe. Fabrication of uranium-plutonium mixed carbide pellets. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 18(1) :61–70, 1981.

- H. Tagawa. The variation of lattice parameter with carbon content of non-stoichiometric uranium dicarbide. *Journal of Nuclear Materials*, (34) :116, 1970.
- H. Tagawa, K. Fujii, and Y. Sasaki. Studies on the uranium dicarbide phase. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 8(5) :244, 1971.
- J.R. Tesmer and M. Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*.
- T.E. Tietz and W. Vilson. *Behavior and properties of refractory metals*. Edward Arnold Publishers, 1965.
- O. Tougaard, H. Noël, K. Boboridis, F. De Bruycker, D. Manara, N. Dupin, C. Guéneau, and B. Sundman. Report on the updated phase diagram of the u-c system. F-BRIDGE report D133, 2012.
- A. Tuross, L. Wieluński, and A. Barcz. Use of the nuclear reaction  $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$  in the microanalysis of oxide surface layers. *Nuclear Instruments and Methods*, 111 :605–610, 1973.
- C.A. Utton, F. De Bruycker, K. Boboridis, R. Jardin, H. Noel, C. Guéneau, and D. Manara. Laser melting of uranium carbides. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :443–448, 2009.
- S. Vaudez. Gfr : Etat d'avancement des voies d'élaboration du composé fissile. Technical Report NT SPUA/LTEC 2009, CEA Cadarache, 2009.
- C. Viaud, S. Maillard, G. Carlot, C. Valot, E. Gilibert, T. Sauvage, C. Peaucelle, and N. Moncoffre. Behaviour of helium after implantation in molybdenum. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :294–298, 2009.
- N. Vigier, C. Den Auwer, C. Fillaux, A. Maslennikov, H. Noel, J. Roques, D. K. Shuh, E. Simoni, T. Ty-liszcza, and P. Moisy. New data on the structure of uranium monocarbide. 2008.
- P. Villars, M. Berndt, K. Brandenburg, K. Cenxual, J. Daams, F. Hulliger, T. Massalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, H. Putz, and S. Iwata. The pauling file, binaries edition. *Journal of Alloys and Compounds*, 367(1–2), 2004.
- H-R. Wenk and P. Van Houtte. Texture and anisotropy. *Reports on Progress in Physics*, 67 :1367–1428, 2004.
- R.N. West, R.M. Nieminen, M.J. Manninen, and P. Hautojärvi. Positrons in solids. *Topics in current physics*, 12(3), 1979.
- H.J. Whitlow, T. Winzella, and G. Thungströmb. Extremely thin silicon  $\delta$ e detectors for ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136-138 :616–622, 1998.
- J. Williams, R.A.J. Sambell, and D. Wilkinson. The variation of unit-cell edge of uranium monocarbide in arc melted uranium-carbon alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 2(5) :352–356, 1960.
- W. B. Wilson. High-temperature x-ray diffraction investigation of the uranium-carbon system. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(2) :77–80, 1960.

- J. F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. SRIM – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11–12) :1818–1823, 2010.
- J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Pergamon Press, 1985.

[Gaëlle RAVEU]

## Optimisation de la fabrication par carbothermie de carbure d'uranium à teneur en oxygène maîtrisée

Résumé : Pour les réacteurs de génération IV, les carbures mixtes (U,Pu)C, avec leur grande densité en atomes fissiles et leurs excellentes propriétés thermiques, sont potentiellement des combustibles à la fois économiques (cœurs plus compacts et plus efficaces) et sûrs (marge à la fusion élevée). Un bon simulant de l'(U,Pu)C pour des études R&D sur son comportement est l'UC, puisqu'ils possèdent des structures très similaires. La synthèse par carbothermie a été utilisée car elle est la plus étudiée et celle actuellement envisagée industriellement. Cependant, elle implique la manipulation de poudres : sous air, le carbure peut réagir très violemment à température ambiante, et sous atmosphère contrôlée il est susceptible d'absorber les impuretés. Une installation inertée sous Ar, BàGCARA, a donc été utilisée. Les améliorations du procédé de fabrication ont notamment porté sur l'atmosphère de frittage afin d'évaluer l'impact sur la pureté des échantillons (vis-à-vis des quantités d'oxygène). La méthode originale d'analyse par faisceau d'ions a permis de déterminer la composition de surface (profils d'oxygène en profondeur dans les premiers 1  $\mu\text{m}$  et stœchiométrie moyenne). Elle a pour la première fois été mise en œuvre pour l'analyse de l'oxygène dans les matériaux carbonés. Les analyses DRX ont montré le passage par un intermédiaire réactionnel lors de la carbothermie et une meilleure cristallisation des échantillons fabriqués dans BàGCARA. Ils possèdent aussi une meilleure microstructure, densité et aspect visuel que ceux fabriqués par le procédé de référence. Un frittage sous vide mène à un UC plus dense avec moins de secondes phases que les frittages sous Ar, Ar/H<sub>2</sub> ou sous contrôle de P<sub>C</sub>. Cependant, il n'a pas été possible d'analyser les carbures sans passage sous air ce qui peut impacter leur paramètre de maille et mener à leur détérioration. Lorsque l'UC est initialement exempt d'oxygène, il s'oxyde plus vite et plus intensément, de manière hétérogène. Les contraintes mécaniques induites entre les grains mènent à la fracturation du matériau et à une corrosion fissurante, puis à la décohésion du matériau. Une étude des mécanismes d'oxydation serait intéressante afin de valider et de comprendre l'évolution du matériau lorsqu'il est en contact avec l'oxygène. Une étude des mécanismes mis en jeu pourrait être envisagée par couplage des techniques d'EBSD et d'analyse par faisceau d'ions afin de vérifier s'il existe un lien entre une oxydation préférentielle des grains et leur orientation cristallographique.

Mots clés : Carbure d'uranium, carbothermie, NRA, oxydation, corrosion fissurante

## Optimization of uranium carbide fabrication by carbothermic reduction with limited oxygen content

Abstract : Mixed carbides (U, Pu)C, are good fuel candidate for IV<sub>th</sub> generation reactors because of their high fissile atoms density and excellent thermal properties for economical (more compact and efficient cores) and safety reasons (high melting margin). UC can be imagine as a surrogate material for R&D studies on (U,Pu)C fuel behavior, because of their similar structures. The carbothermic reaction was used because it is the most studied and now consider for industrial process. However, it involves powders manipulation : in air, carbide can strongly react at room temperature and under controlled atmosphere it can absorb impurities. An inerted installation under Ar, BàGCARA, was therefore used. Process improvements were carried out, including the sintering atmosphere in order to evaluate the impact on the sample purity (about oxygen content). The original method by ion beam analysis was used to determine the surface composition (oxygen in-depth profiles in the first microns and stoichiometry). This oxygen analysis was set for the first time in carbonaceous materials. XRD analysis showed the formation of an intermediate compound during the carbothermic reaction and a better crystallization of the samples fabricated in BàGCARA. They also have a better microstructure, density, and visual appearance if compared to former samples. Vacuum sintering leads to a denser UC with fewer second phases if compared to Ar, Ar/H<sub>2</sub> or controlled P<sub>C</sub> atmospheres. However, it was not possible to analyze carbides without air contact which may impact their lattice parameter and lead to their deterioration. When the carbide is initially free of oxygen, it oxidizes faster, more intensely and heterogeneously. The mechanical stress induced between the grains lead to fracturing the material, to corrosion cracking and then a debonding of the material. A study of oxidation mechanisms would be interesting to validate and understand the evolution of the material in contact with oxygen. A study of the mechanisms involved could be considered by coupling EBSD technique and ion beam analysis to check whether there is a link between a preferential oxidation of the grains and their crystallographic orientation.

Keywords : uranium carbide, carbothermic reaction, NRA, oxidation, corrosion cracking